

# **Synthese und Analytik neuartig modifizierter Holzoberflächen**

## **Dissertation**

Zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

**Martin Henning Holger Drafz**

aus Münster (Westf)

genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:

01.08.2014

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2011 bis März 2014 am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal im Arbeitskreis von Professor Dr. D. E. Kaufmann angefertigt.

Vorsitzender der Promotionskommission: Professor Dr. A. Adam

Hauptberichterstatter: Professor Dr. D. E. Kaufmann

Mitberichterstatter: Juniorprofessor Dr. E. G. Hübner



Teile dieser Arbeit wurden in folgender Publikation veröffentlicht:

M. H. H. Drafz, S. Dahle, W. Maus-Friedrichs, J. C. Namyslo, D. E. Kaufmann, „*Chemical improvement of surfaces. Part 2: Permanent hydrophobization of wood by covalently bonded fluoroorganyl substituents*“, *Holzforschung* **2012**, 66, 727 – 733.

M. H. H. Drafz, A. Franz, J. C. Namyslo, D. E. Kaufmann, „*Chemistry and Spectroscopy of Renewable Materials, Part 1: Imaging the Penetration Depth of Modern Covalent Wood Modification*“, *Sustainable Chem. Eng.* **2014**, eingereicht.

*„Das Feuerwerk ist die perfekte Form der Kunst,  
da sich das Bild im Moment seiner höchsten Vollendung dem Betrachter wieder entzieht.“*

Theodor W. Adorno



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1	Holz als Rohstoff.....	1
1.2	Bestandteile von Holz.....	2
1.3	Modifizierung von Holz .....	9
1.4	Analyse von Holz .....	16
<b>2</b>	<b>Zielstellung .....</b>	<b>23</b>
<b>3</b>	<b>Synthesen und Modifizierungsreaktionen.....</b>	<b>25</b>
3.1	Aktivierung von Carbonsäuren.....	25
3.2	Modifizierung von Holzproben .....	29
<b>4</b>	<b>Untersuchungen mittels ATR-IR-Spektroskopie .....</b>	<b>46</b>
4.1	Qualitative Betrachtung der erhaltenen ATR-IR-Spektren .....	47
4.2	Untersuchung der Eindringtiefe.....	57
<b>5</b>	<b>UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen.....</b>	<b>61</b>
<b>6</b>	<b>Untersuchung mit Röntgenstrahlung .....</b>	<b>65</b>
6.1	Untersuchung mittels XPS-Spektroskopie .....	65
6.2	Computertomographische Untersuchungen .....	68
6.3	Durchlicht-Scans .....	78
<b>7</b>	<b>NMR-Spektroskopie.....</b>	<b>80</b>
7.1	Kinetische Untersuchungen an aktivierten Carbonsäuren.....	80
7.2	Untersuchung von Holzproben und Holzbestandteilen .....	83
7.3	Bestimmung von Diffusionskonstanten .....	109
<b>8</b>	<b>Messung von Kontaktwinkeln an modifizierten Holzproben.....</b>	<b>124</b>
<b>9</b>	<b>Mikroskopische Aufnahmen.....</b>	<b>127</b>
9.1	Optische Mikroskopie .....	127
9.2	Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie .....	128
<b>10</b>	<b>Stabilitätsuntersuchungen .....</b>	<b>130</b>

10.1	Mechanische Untersuchungen .....	130
10.2	Chemische Untersuchungen.....	131
<b>11</b>	<b>Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse .....</b>	<b>133</b>
11.1	Kovalente Anbindung aktivierter Carbonsäuren.....	133
11.2	Bestimmung der Eindringtiefe .....	134
11.3	Bestimmung des Modifizierungsortes .....	135
11.4	Stabilität der Anbindung .....	136
<b>12</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>138</b>
<b>13</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>139</b>
13.1	Allgemeine Hinweise .....	139
13.2	Synthesen organischer Moleküle .....	143
13.3	Modifizierung von Holzproben und Holzbausteinen.....	164
<b>14</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>198</b>
14.1	Literatur.....	198
14.2	Abkürzungsverzeichnis .....	203



# 1 Einleitung

## 1.1 Holz als Rohstoff

Holz stellt einen immer wichtiger werdenden, nachwachsenden Rohstoff dar. Mit einer Einschlagsmenge von 52.3 Mio. Kubikmetern wurde im Jahr 2012 alleine in Deutschland eine beachtliche Menge an Holz gewonnen. Der Großteil dieses Holzes wird weiterhin in der holzverarbeitenden Industrie eingesetzt – der Anteil an Energieholz liegt nur bei etwa einem Fünftel der Gesamtmenge (9.5 Mio. m<sup>3</sup>).<sup>[1]</sup> In der Summe liegt Deutschland damit hinter Schweden (68.9 Mio. m<sup>3</sup>) und Frankreich (56.1 Mio. m<sup>3</sup>) auf dem dritten Rang innerhalb der Europäischen Union (429.0 Mio. m<sup>3</sup>).<sup>[2]</sup> Als nachwachsendes Material besteht für Holz nicht dieselbe Problematik, wie sie beispielsweise für die endliche Ressource Erdöl besteht. Nach aktuellen Schätzungen ist derzeit in allen weltweit bekannten Lagerstätten eine Gesamtmasse von 235.8 Milliarden Tonnen Erdöl verfügbar – bei einer Jahresfördermenge von 4.1 Mrd. Tonnen.<sup>[3]</sup> Die steigende Einschlagsmenge darf jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, dass Holz als Bau- und Brennmaterial bereits seit mehreren Jahrtausenden durch die Menschheit verwendet wird.

Unbehandeltes Holz besitzt jedoch einige erhebliche Nachteile, die seine Verwendung einschränken. Zu nennen sind insbesondere strukturelle Schädigungen durch UV-Strahlung, Bakterien und Pilze. Die Schädigungsprozesse greifen auf unterschiedliche Art die verschiedenen Bestandteile des Materials an und minimieren somit die Dimensionsstabilität sowie die dynamische und statische Festigkeit des Holzes. Die Verwendungsdauer der eingesetzten Hölzer wird somit durch die Zeit definiert, bis die Zerstörung so weit fortgeschritten ist, dass die geforderten Parameter nicht mehr sicher gewährleistet werden können. Gleichzeitig sind die genannten Prozesse jedoch am Ende eines Produktlebens willkommen, da auf diese Weise ein biologischer Recyclingprozess vollzogen werden kann.

Das erste effiziente und langlebige Holzschutzsystem wurde bereits 1933 von KAMESAN veröffentlicht. Bedingt durch seine Zusammensetzung aus Kupfer-, Chrom- und Arsensalzen wurde der Name CCA-Holzschutzmittel geprägt. Die hohe Toxizität der einzelnen Bestandteile, die sich selbstverständlich positiv auf den eigentlichen Schutzzweck auswirkt, ist gleichzeitig das größte Manko. Bereits geringe Mengen der Salze haben auf den menschlichen Körper einen großen Einfluss, so dass sich Einsatzzwecke mit Exposition für

Menschen vollständig verbieten. Aber auch alle weiteren Verwendungszwecke bringen spätestens im Falle einer Entsorgung der kontaminierten Hölzer große Probleme mit sich. Ein biologischer Abbau solcher Materialien ist noch dazu gänzlich ausgeschlossen. Trotz dieser Nachteile erfolgte eine Verwendung bis in die 1990er Jahre hinein – auch innerhalb der Europäischen Union. So wurden alleine in der EU noch 1991 18 Mio. m<sup>3</sup> Holz durch CCA-Zubereitungen geschützt.<sup>[4]</sup>

Moderne Schutzverfahren zielen darauf ab, die Eigenschaften von Hölzern gezielt zu verändern. Im Fokus stehen dabei solche Methoden, die die nachteiligen Eigenschaften abschwächen oder ganz beseitigen können und gleichzeitig die biologische Abbaubarkeit weiterhin gewährleisten, wenn auch in verlangsamer Geschwindigkeit. Der größte Anteil der Forschung konzentriert sich dabei auf Vorhaben, die europäischen Weichhölzern ähnliche mechanische Eigenschaften verleihen wollen, wie sie harte Tropenhölzer aufweisen.

## 1.2 Bestandteile von Holz

Die drei wesentlichen Hauptkomponenten von Holz sind in ihrer Häufigkeit absteigend Cellulose, Hemicellulosen und Lignin. Die Zusammensetzungen variieren jedoch stark mit der Holzsorte und dem Wachstumsort. Als NebenkompONENTEN mit einem Anteil von bis zu 3% treten die Extraktstoffe und anorganischen Anteile auf, wobei letztere unter dem Sammelbegriff Asche zusammengefasst werden.

Eine Unterteilung in Laub- und Nadelholz führt zu den in Tabelle 1.1 genannten Zusammensetzungen, die nur als Größenordnungen verstanden werden dürfen.<sup>[5]</sup> Genauere Angaben zu vier ausgewählten Holzsorten macht Tabelle 1.2.<sup>[6]</sup>

**Tabelle 1.1** – Anteile der Holzbestandteile. Angaben in %, Werte nicht korrigiert.

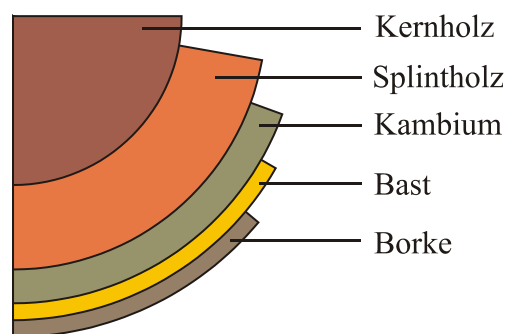
	<b>Nadelholz</b>	<b>Laubholz</b>
Cellulose	42 – 49	42 – 51
Hemicellulosen	24 – 30	27 – 40
Lignin	25 – 30	18 – 24
Extraktstoffe	2 – 9	1 – 10
Asche	0.2 – 0.8	

**Tabelle 1.2** – Anteile der Holzbestandteile für vier Holzsorten. Angaben in %, Werte nicht korrigiert.

	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Extraktstoffe	Asche
Waldkiefer ( <i>Pinus sylvestris</i> )	52.2	21.7	26.3	k.A.	k.A.
Deutsche Eiche ( <i>Quercus robur</i> )	41.1	22.2	29.6	12.6	0.3
Rotbuche ( <i>Fagus sylvatica</i> )	49.1	22.0	23.8	0.8	0.3
Gemeine Fichte ( <i>Picea abies</i> )	46.0	23.6	27.3	4.0	k.A.

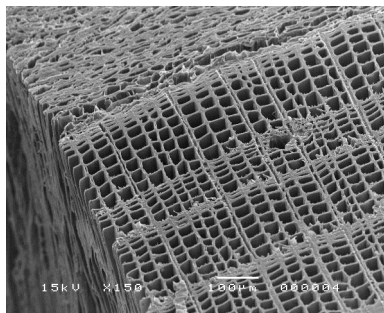
Eine genauere Charakterisierung der vorgenannten Bestandteile erfolgt in den folgenden Abschnitten. Es sei jedoch vorweggenommen, dass die drei Hauptkomponenten durch ihre unterschiedlichen Anteile die mechanischen Eigenschaften bestimmen und die makroskopische Struktur des Holzes definieren.

Die Darstellung in Abbildung 1.1 skizziert den Aufbau eines Baumstammes. Gewöhnlich sind fünf Bereiche zu erkennen. Im Innern liegt das harte und dunkle Kernholz. Im Vergleich mit dem deutlich helleren Splintholz weist es eine gesteigerte Widerstandskraft gegenüber Pilzen und eine höhere Festigkeit auf. Weiterhin ist der Wassergehalt des Splintholzes deutlich höher als der des Kernholzes. Nicht eingezeichnet ist die durch das Kernholz eingeschlossene Markröhre, die den ersten „Jahresring“ darstellt. Die Menge an Splintholz hängt stark von der Baumart und den Wachstumsbedingungen ab. Übliche Dicken betragen zwischen zwei und fünf Zentimetern. Die bereits angesprochenen Jahresringe bilden sich durch unterschiedliche Ligningehalte in Früh- und Spätholz. Das dunklere Spätholz weist dabei den höheren Gehalt auf.

**Abbildung 1.1** – Schematischer Schnitt durch einen Baumstamm. Nach einer Abbildung von CUMMINGS.<sup>[7]</sup>

Das Splintholz wird durch das Kambium eingeschlossen. Dieses ist eine dünne Zellschicht, die den eigentlichen Ort des Wachstums des Baumes darstellt. Umgeben wird es vom kurzlebigen Bast (auch: „innere Rinde“), der die Nährstoffversorgung des Baumes verantwortet. Abgestorbener Bast wandelt sich in die äußere Baumschicht, die Borke, um. Die Borke stellt eine natürliche Schutzschicht gegen die oben bereits genannten Umwelteinflüsse dar.

Eine detailliertere Betrachtung, die beispielsweise mittels REM-Aufnahme erfolgen kann, zeigt deutliche Strukturen. Beispielhaft seien die in Abbildung 1.2 sehr gut zu erkennenden Tracheen genannt.



**Abbildung 1.2** – REM-Aufnahme von Fichtenholz. C. SANDER unter CC BY-SA 3.0.<sup>[8]</sup>

Diese sind im Falle des dargestellten Fichtenholzes nahezu rechteckig. Laubhölzer besitzen bedeutend größere Tracheen. Die röhrenartigen Strukturen dienen dem Wassertransport innerhalb des Materials. Die Tracheen dürfen in keinem Falle mit den Tracheiden verwechselt werden, die sich als langgezogene Zellen darstellen und neben dem Wassertransport auch für die mechanische Stabilität maßgeblich sind. Die durch die Tracheen und Tracheiden transportierte Wassermenge stellt die gesamte Versorgung innerhalb der Gewächse sicher.

Grob vereinfacht gesprochen verteilen sich die drei Hauptkomponenten wie folgt: Die Cellulose formt überwiegend kristallin die Zellwände, die durch die kristalline Anordnung der einzelnen Molekülstränge bereits hohe Stabilität garantiert. Umgeben werden die Zellwände von den Hemicellulosen und Ligninen. Letztgenannte erfüllen dabei die Funktion eines Klebers zwischen verschiedenen Cellulosesträngen.

### 1.2.1 Cellulose

Cellulose ist ein regelmäßig aufgebautes Polymer mit einer großen Verbreitung in der Pflanzenwelt. Die Baumwolle weist mit bis zu 99% dabei den größten Anteil auf, jedoch kommen auch viele Holzsorten auf Anteile von ca. 40%. Die Grundeinheit des Polymers ist

dabei die Cellobiose (**1**), die in Abbildung 1.3 dargestellt ist. Diese wiederum ist aus  $\beta$ -D-Glucose-Einheiten aufgebaut, die  $\beta$ -1,4-glykosidisch miteinander verknüpft sind. Diese Verknüpfung bedingt, dass sich die beiden Ringe gegeneinander um  $180^\circ$  verdrehen.

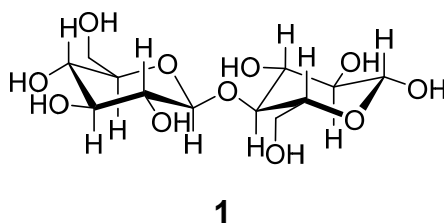


Abbildung 1.3 – Cellobiose.

Cellulose (**2**) ist ein lineares Polymer, wie sich leicht in Abbildung 1.4 erkennen lässt. Die erreichten Molmassen variieren dabei stark von 50000 bis hin zu 2.5 Mio. g/mol. Gängiger als die Angabe der Molmasse ist die Nennung des Grads der Polymerisation (DP). Der DP beträgt zwischen 300 und 15000.<sup>[9,10]</sup>

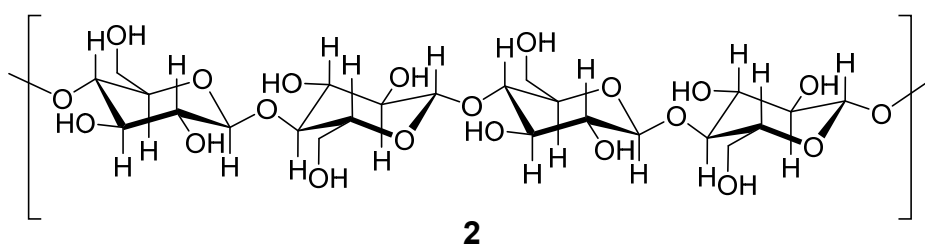


Abbildung 1.4 – Ausschnitt eines Cellulose-Moleküls.

Die im vorangegangenen Abschnitt angesprochene kristalline Anordnung der einzelnen Cellulose-Stränge wird nun deutlich. Durch die vielen Hydroxy-Gruppen können sich zwischen benachbarten Strängen viele Wasserstoffbrücken ausbilden, die in der Summe eine enorme Kraft haben. Aus 50 – 100 Cellulose-Strängen bilden sich Elementarfibrillen in Form eines Micellenstranges. Diese organisieren sich in einer Anzahl von 5 – 10 Stück zu Mikro-fibrillen, die sich erneut gruppieren und Makrofibrillen ausbilden, die einen Durchmesser von ca. 400 nm aufweisen. Zwischen den einzelnen Strängen bilden sich Zwischenräume, die für Wasser, kleine Moleküle und gelöste Ionen passierbar sind.<sup>[11]</sup>

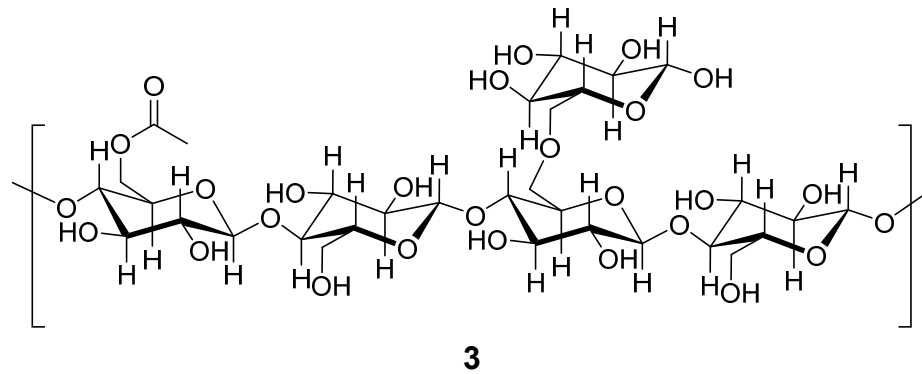
Der hohe Anteil an Hydroxy-Gruppen führt jedoch auch zu einer sehr geringen Löslichkeit der Cellulose in organischen Lösungsmitteln. Die Untersuchung der Monomere und Polymere erfordert allerdings in der Regel Lösungen, was zu zahlreichen Versuchen führte, Systeme zu finden, die eine Lösung von Cellulose ermöglichen. Der einfachste Weg führt über die Veresterung oder Veretherung aller Hydroxy-Gruppen, die nicht für die  $\beta$ -1,4-glykosidischen Verknüpfungen benötigt werden. Derartig modifizierte Cellulosen sind in guten Konzen-

trationen in Lösungsmitteln wie Ethylacetat, Aceton oder Chloroform löslich.<sup>[5]</sup> Auch durch Zusatz anorganischer Salze können lösliche Komplexe erzeugt werden. Untersucht wurden diese mit den Metallen Kupfer, Nickel, Cadmium, Zink und Eisen.<sup>[12–15]</sup> Neuere Arbeiten verwenden Gemische aus organischen Lösungsmitteln und anorganischen Salzen. So beschreibt beispielsweise DUPONT die Kombination von DMAc mit Lithiumchlorid als Lösungsmittel für Cellulose.<sup>[16]</sup> Die Arbeitsgruppe um ROGERS veröffentlichte Untersuchungen zu Lösungen von Cellulose in ionischen Flüssigkeiten. Insbesondere Imidazolium-basierte Kationen führten mit Chlorid- oder Acetat-Anionen zu guten Ergebnissen.<sup>[17]</sup> Mit den beiden letztgenannten Verfahren ist es möglich, Lösungen bis zu einer Konzentration von 25 Massen-% zu erhalten.

Den zuvor genannten Verfahren ist gemein, dass sie nicht derivatisierend wirken. Eine sehr bekannte derivatisierende Vorgehensweise ist die Umsetzung von Cellulose mit Schwefelkohlenstoff und Natriumhydroxid zu Cellulosexanthogenat mit einem Polymerisationsgrad von  $DP \approx 200$ . Aus diesem Material kann Viskose und Zellglas hergestellt werden.<sup>[18]</sup> Weitere destruktive Verfahren setzen auf anorganische und organische Säuren, die zur Spaltung der C-O-C-Bindungen der glykosidischen Bindungen führen. Angewandt werden zu diesem Zweck z.B. Phosphorsäure oder Trifluoressigsäure. Die erhaltenen Lösungen enthalten selbstverständlich keine Makromoleküle mehr.<sup>[19,20]</sup>

### 1.2.2 Hemicellulosen

Hemicellulosen treten gemeinsam mit Cellulose auf. Im Gegensatz zur Cellulose bestehen Hemicellulosen nicht nur aus Glucose-Einheiten, wenngleich diese trotzdem den größten Anteil ausmachen. Neben den zu erwartenden  $\beta$ -D-Glucose-Molekülen ist eine Vielzahl weiterer Hexosen und Pentosen anzutreffen. Im Vergleich zur Cellulose sind die verschiedenen Hemicellulosen deutlich kurzkettiger. Es sind lediglich Polymerisationsgrade von 100 – 300 literaturbekannt.<sup>[4]</sup> Einige der Hydroxy-Funktionen sind bei den Hemicellulosen mit Acetyl-Gruppen verestert. Eine weitere strukturelle Besonderheit sind Kettenverzweigungen, die unregelmäßig auftreten. Abbildung 1.5 zeigt einen möglichen Ausschnitt aus einem solchen Makromolekül.

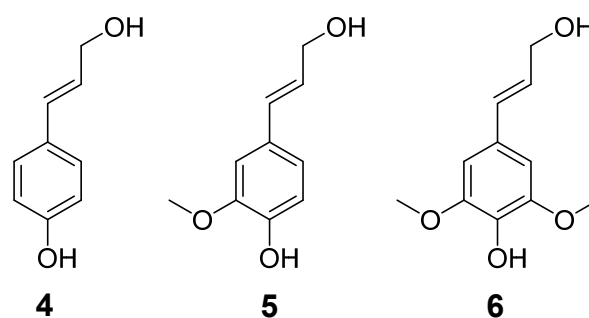


**Abbildung 1.5** – Ausschnitt eines Hemicellulose-Moleküls.

Derartige Querverzweigungen führen dazu, dass der Grad an Kristallinität erheblich geringer ist als der der Cellulose. Aus diesem Grund sollten die Hydroxy-Gruppen der Hemicellulosen wesentlich einfacher durch Modifizierungsreaktionen angegriffen werden.<sup>[4]</sup> Aus analytischer Sicht sind die Hemicellulosen erheblich schwieriger zu fassen, da ihre unterschiedlichen Zusammensetzungen und die große Anzahl an enthaltenen Komponenten eine Untersuchung erschweren. In der Zellstruktur dienen Hemicellulosen als Bindeglied zwischen der polaren Cellulose und dem wesentlich weniger polaren Lignin.

### 1.2.3 Lignin

Die amorphe Komponente Lignin zeichnet sich durch einen hohen Aromatenanteil aus. Aufgebaut ist das Material aus Cumarylalkohol (**4**), Coniferylalkohol (**5**) und Sinapylalkohol (**6**), die in Abbildung 1.6 dargestellt sind.



**Abbildung 1.6** – Lignin-Bausteine Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol (v.l.n.r.).

Die Hauptfunktion der Lignin-Moleküle ist eine Stützfunktion der Makrofibrillen. Dies stellt die Pflanze sicher, indem das Lignin sich zwischen den einzelnen Strängen als eine Art Füllmaterial befindet. Durch diese Füllung der Zwischenräume sorgt das Lignin für die Druckfestigkeit der pflanzlichen Materialien. Bringt man Lignin mit Feuchtigkeit in Kontakt, so weitet sich dessen Struktur auf. Bei Erwärmung von reinem Lignin wird bei ca. 140 °C ein

Glasübergang beobachtet. Ein möglicher Ausschnitt eines solchen Makromoleküls aus Fichten-Holz ist in Abbildung 1.7 dargestellt.

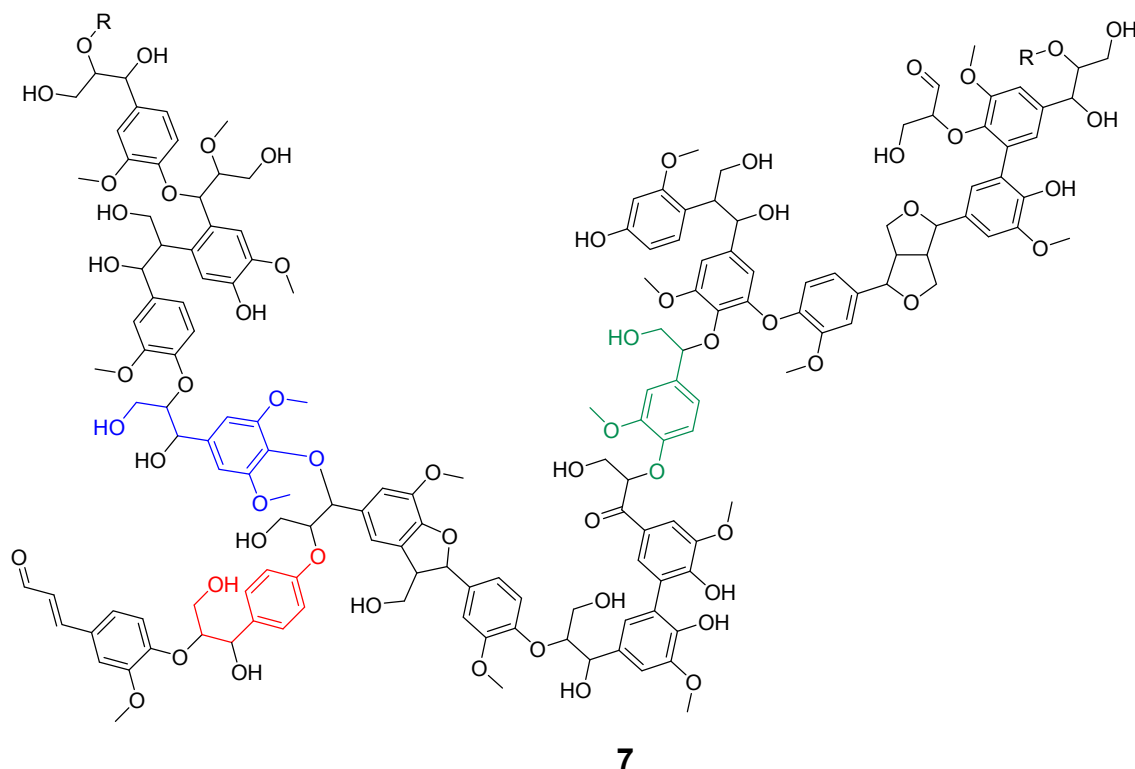


Abbildung 1.7 – Möglicher Lignin-Ausschnitt von Fichten-Holz.<sup>[5]</sup>

In der vorstehenden Abbildung sind die drei Lignin-Komponenten noch einmal farblich hervorgehoben. So findet sich die jeweils eingebaute Form von Cumarylalkohol (rot), Coniferylalkohol (grün) und Sinapylalkohol (blau) in dem Struktur-Fragment wieder. Die jeweiligen Anteile hängen sowohl von der Holzart (Früh- oder Spätholz) als auch von den Wachstumsbedingungen ab. Eine weitere strukturelle Besonderheit sind anellierte THF-Derivate, die sich ebenfalls in der obigen Struktur befinden. Die Anzahl an chemisch zugänglichen Hydroxy-Gruppen ist im Vergleich zu Hemicellulosen und Cellulose gering.

### 1.2.4 Extraktstoffe und Asche

Neben den drei bisher genannten Hauptkomponenten von Hölzern enthalten diese auch noch die sogenannten Extraktstoffe und Aschen. Die Extraktstoffe verdanken ihren Namen der Tatsache, dass sie sich mit polaren und unpolaren Lösungsmitteln aus dem Material herauswaschen lassen. Es handelt sich um ein Gemisch, das vorwiegend aus Terpenen, Terpenoiden, Fetten, Wachsen und phenolischen Substanzen besteht. Die Zusammensetzung ist vor allem von der Holzart, daneben erneut von Wachstumsort und -bedingungen abhängig.<sup>[5]</sup>



Als Asche werden alle anorganischen Anteile bezeichnet, die nach dem Veraschen von Holz zurückbleiben. Trotz ihrer geringen Häufigkeit sind sie für das Wachstum des Baumes essentiell. Vorwiegend bestehen sie aus den Elementen Calcium, Kalium, Magnesium, Mangan, Natrium und Phosphor sowie weiteren Spurenelementen mit einem Anteil von unter 50 ppm. Der Nachweis der einzelnen Elemente erfolgt üblicherweise durch Röntgendiffraktometrie und Röntgenfluoreszenz.<sup>[5]</sup>

### 1.3 Modifizierung von Holz

Die Modifizierung von Holz erfolgt bereits seit geraumer Zeit. Historisch haben sich bereits früh zwei grundsätzlich verschiedene Wege der Modifizierung getrennt: Bei der einen Vorgehensweise wird eine Schicht, die mehr oder weniger dauerhaft sein kann, auf das Holz aufgebracht oder ein Material in das Holz gepresst. Alternativ können die Hölzer chemisch verändert werden. Im Folgenden soll eine Auswahl an Vorgehensweisen näher betrachtet werden.

Ziel aller Modifizierungen ist es, eine oder mehrere Eigenschaften der Hölzer so zu verändern, dass diese die in 1.1 genannten negativen Eigenschaften verlieren. Bedingt durch die Kosten, die jede Holz-Modifizierung verursacht, kommen nur veränderte Langzeiteigenschaften in Betracht. Vorwiegend handelt es sich um die Dimensionsstabilität, den Schutz vor Pilzen und Insekten und nicht zuletzt den Schutz vor Witterungseinflüssen.

Klassisch ist nach wie vor das Imprägnieren eine gängige Methode, Holz zu schützen. Nachteilig an dieser Methodik ist, dass die eingebrachten Substrate nur durch physikalische Wechselwirkung auf oder in dem Holz gehalten werden. Ein dauerhafter Schutz ist daher nicht möglich. Gerade im Außenbereich verlieren die Hölzer durch Witterungseinflüsse wie Temperaturschwankungen, Regen und UV-Strahlung mehr oder weniger schnell die veränderten Eigenschaften wieder.<sup>[21]</sup>

Im Gegensatz dazu sind Hölzer, die einer chemischen Veränderung unterzogen werden, sehr viel dauerhafter verändert. Diese Prozesse greifen in der Regel auf die freien Hydroxy-Gruppen des Holzes zurück. Der Begriff „frei“ ist in diesem Falle zu definieren. Unter den freien Hydroxy-Gruppen werden all jene verstanden, die durch chemische Prozesse angreifbar sind. Die Arbeitsgruppe um SUMI konnte 1964 die Menge an zugänglichen Hydroxy-Funktionen durch Austausch-Versuche auf 6.9 – 8.0 mmol/g bestimmen.<sup>[22]</sup> Die Gruppe um TANIGUCHI führte die Untersuchungen 1978 weiter fort und fand heraus, dass die erreichbare

Anzahl an zugänglichen Hydroxy-Gruppen stark von der Probenvorbereitung abhängt. Insbesondere eine scharfe Trocknung kann zu kollabierten Zellen führen, die nur noch halb so viele angreifbare Funktionen haben.<sup>[23]</sup>

Selbstverständlich entsprechen die heutzutage angenommenen 7 mmol/g an Alkohol-Funktionen nicht allen vorhandenen. Alle Gruppen, die innerhalb der kristallinen Cellulose-Abschnitte liegen, sind nicht zugänglich. Durch den hohen Grad an Kristallinität der Cellulose betrifft dies einen großen Prozentsatz der Funktionalitäten der Makromoleküle.

In der Regel werden für Reaktionen im Labormaßstab extrahierbare Anteile, wie z.B. die Extraktstoffe, vor den Modifizierungen aus den Hölzern entfernt. Dadurch sollen störende Einflüsse unterdrückt werden. Da derartige Extraktionen verhältnismäßig energieintensiv und damit teuer sind, ist es wenig wahrscheinlich, derartige Prozesse im industriellen Umfeld einzusetzen. Eine zentrale Anforderung an ein Modifizierungs-Protokoll muss somit sein, dass der Modifizierungs-Vorgang nicht durch die Extraktstoffe gestört wird.

### 1.3.1 Thermische Modifizierung

Unter gesteigerter Temperatur treten Veränderungen in der Struktur des Holzes auf. Der Oberbegriff der thermischen Modifizierung fasst Prozesse zwischen 180 und 260 °C zusammen. Die bereits recht hohe Untergrenze ist der Tatsache geschuldet, dass unterhalb dieser keine nennenswerten Veränderungen in der Holzmatrix auftauchen. Oberhalb von 260 °C hingegen sind die strukturellen Schädigungen bereits so stark, dass nur noch Verschlechterungen und keine Verbesserungen der Holz-Eigenschaften eintreten.

Da die thermische Modifizierung in der Durchführung die einfachste Technik ist und keine aufwändigen Industrieanlagen erfordert, wird das Verfahren bereits seit 1915 verwendet. TIEMANN beobachtete an zuvor luftgetrocknetem Holz, das anschließend bei 150 °C modifiziert wurde, eine signifikante Reduktion der Wasseraufnahme. Diese konnte um 10 – 25% gesenkt werden.<sup>[24]</sup>

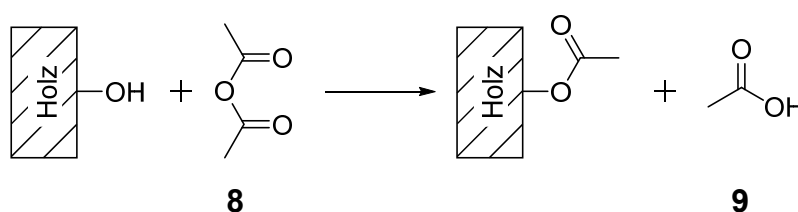
Die reduzierte Wasseraufnahme führt neben einer gesteigerten Dimensionsstabilität und größerem Widerstand gegenüber mikrobiellem Abbau zu einer Verbesserung der Holz-Eigenschaften durch thermische Modifizierung. Gleichzeitig führt eine solche Behandlung aber auch immer zu einer deutlich verdunkelten Farbe und einer verringerten Schlagfestigkeit. Der genaue Verlauf der Modifizierung einer jeweiligen Holzart lässt sich durch geschickte Wahl von Behandlungsdauer, Temperatur, Atmosphäre, Katalysator und Probengröße steuern.<sup>[4]</sup>

Der Verlauf einer thermischen Modifizierung hat mehrere typische Abschnitte. Zunächst tritt ein schneller Gewichtsverlust auf, der auf volatile Substanzen – z.B. Wasser und Extraktstoffe – zurückzuführen ist. Dann folgen langsame kontinuierliche Verluste, die durch den Abbau von polymeren Komponenten hervorgerufen werden. Lignin und Cellulose werden dabei deutlich weniger verändert als die Hemicellulosen, wenngleich der Abbau der erstgenannten erheblich schwerer nachzuvollziehen ist.<sup>[25]</sup>

Nach wie vor wird thermisch modifiziertes Holz kommerziell produziert. Das Unternehmen „Finnish ThermoWood Association“ produzierte 2004 ein Volumen von 35000 m<sup>3</sup>. Gemessen am Gesamtmarkt der Holzindustrie ist die Menge jedoch verschwindend gering.<sup>[4]</sup>

### 1.3.2 Chemische Modifizierung mit Carbonsäureanhydriden

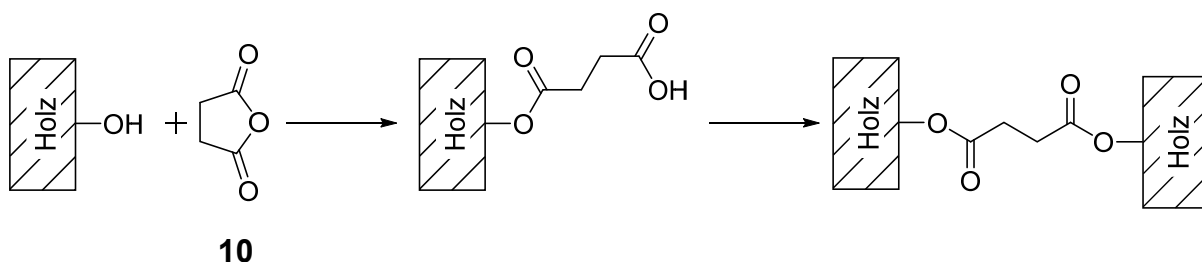
Die Modifizierung von Holz wurde bereits sehr früh mit Carbonsäureanhydriden durchgeführt. Als erstes wurde bereits in den 1940er Jahren auf Essigsäureanhydrid (**8**) zurückgegriffen.<sup>[26,27]</sup> Derart behandeltes Holz gewinnt enorm an Dimensionsstabilität und nimmt nur noch sehr wenig Wasser auf. Ebenfalls wird die Widerstandskraft gegen den Befall durch Pilze und Bakterien erhöht.<sup>[28]</sup> Übliche Bedingungen liegen bei Temperaturen zwischen 100 und 140 °C. Die erreichten Modifizierungsgrade sind mit 8 – 30% WPG angegeben, was einer Veresterungsrate von 1.4 – 5 mmol je Gramm Holz entspricht. Durch geeignete Katalysatoren können gleiche Anbindungsraten bei deutlich gesenkter Temperatur erreicht werden. Mit Pyridin, Trifluoressigsäure oder Magnesiumperchlorat lässt sich diese auf bis zu 25 °C reduzieren.<sup>[29–31]</sup>



**Schema 1.1** – Modifizierung von Holz mit Acetanhydrid.

Angegriffen werden bei dieser Modifizierungs-Variante die freien Hydroxy-Gruppen auf den Oberflächen der Makromoleküle. Während der Veresterung einer Hydroxy-Gruppe wird allerdings auch immer ein Äquivalent Essigsäure (**9**) frei. Diese zu entfernen ist energetisch aufwändig, da die Werkstücke bei Normaldruck und unter Vakuum ausgeheizt werden müssen. Leider ist dieser Prozess nie vollständig, so dass immer ein Rest der freien Säure im Holz verbleibt. Dieser führt einerseits zu einem unangenehmen Geruch des Werkstücks und andererseits zu einem langsamen Abbau der Polysaccharide.

Neben Acetanhydrid wurden auch weitere Carbonsäureanhydride für die Modifizierungen verwendet. Verschiedene Arbeitsgruppen konnten dabei zeigen, dass die Dimensionsstabilität nicht von der Kettenlänge der aliphatischen Reste, sondern ausschließlich von den erreichten WPG-Werten definiert wird. Dieses Ergebnis ist bemerkenswert, da eine längere Kette zu einer höheren Molmasse und somit bei gleichem WPG-Wert zu weniger veresterten Hydroxy-Gruppen führt.<sup>[30,32,33]</sup>



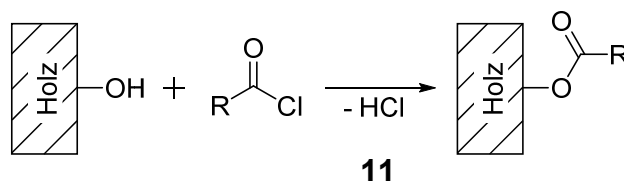
**Schema 1.2** – Modifizierung von Holz mit Bernsteinsäureanhydrid mit anschließender Vernetzung.

Auch mit cyclischen Anhydriden, wie z.B. Bernsteinsäureanhydrid (**10**), konnte Holz nach demselben Protokoll modifiziert werden. Der Einsatz solcher Strukturen hat den Vorteil, dass ab einer Temperatur von 100 °C Diester gebildet werden. Diese Verknüpfungen werden in der Regel zwischen den Zellwänden aufgebaut.<sup>[4]</sup> Alternativ können die entstehenden freien Carboxyl-Funktionen selbstverständlich auch klassischen organischen Reaktionen ausgesetzt werden.

Nachteilig an Modifizierungen mit Anhydriden ist eine leichte Reduktion der dynamischen mechanischen Stabilität der entstehenden modifizierten Hölzer. Diese ist jedoch so gering, dass acetylierte Hölzer bereits industriell gefertigt und kommerziell vertrieben werden. Anwendung findet das Holz beispielsweise im Außenbereich für den Terrassenbau. Ebenfalls muss bedacht werden, dass bei allen nicht-cyclischen Anhydriden die Hälfte des Anbindungsreagenzes verloren ist. Insbesondere wenn strukturell komplizierte Anhydride zum Einsatz kommen, wird diese Methode sehr schnell ökonomisch ineffizient.

### 1.3.3 Chemische Modifizierung mit aktivierten Carbonsäuren

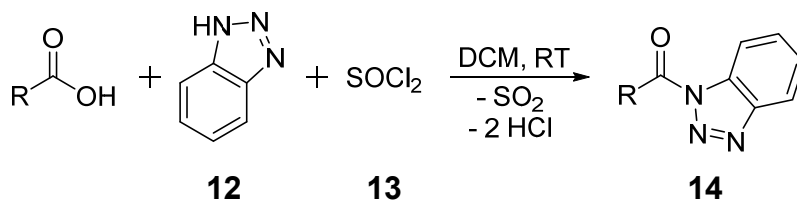
Neben den Anhydriden können auch verschiedene andere Aktivierungen für Carbonsäuren eingesetzt werden. SINGH und KUMAR verwendeten Carbonsäurechloride unter Zusatz von Bleiacetat als Katalysator.<sup>[34,35]</sup>



**Schema 1.3** – Modifizierung von Holz mit Carbonsäurechloriden.

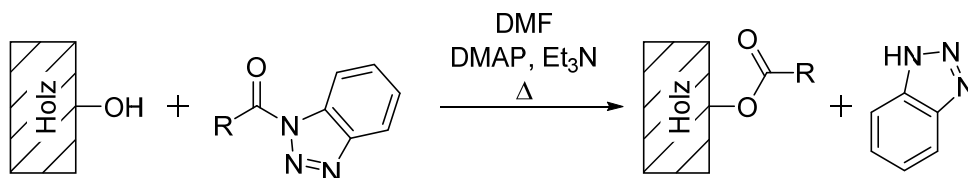
Zu beachten ist jedoch, dass während der Modifizierungs-Reaktion mit Carbonsäurechloriden immer Chlorwasserstoff (**11**) entsteht, der zu einem Abbau der Polysaccharide führt. Der eigentliche Modifizierungs-Prozess muss also diese Schädigung ausgleichen, um gerechtfertigt zu sein.

Eine schonendere Methode wurde von NAMYSLO und KAUFMANN vorgestellt.<sup>[36]</sup> Die Aktivierung erfolgt durch den Umsatz der Carbonsäuren mit 1*H*-Benzotriazol (**12**) unter Zusatz von Thionylchlorid (**13**). Die Carbonsäure wird intermediär in das entsprechende Säurechlorid überführt, das unmittelbar mit 1*H*-Benzotriazol zu einem Carbonsäureamid (**14**) reagiert.



**Schema 1.4** – Aktivierung von Carbonsäuren durch 1*H*-Benzotriazol.

Die Benzotriazolyl-aktivierten Carbonsäuren lassen sich unter der Katalyse von Triethylamin (**15**) und 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin (**16**) zur Modifizierung von Holz verwenden. Als Reaktionsmedium wurde DMF gewählt.



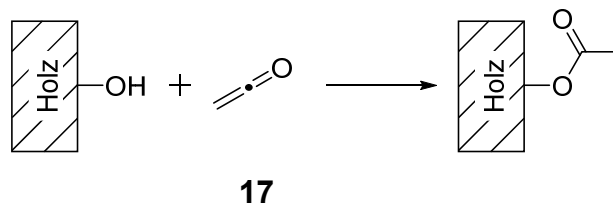
**Schema 1.5** – Modifizierung von Holz mit Benzotriazolyl-aktivierter Carbonsäure.

Das während der Reaktion frei werdende 1*H*-Benzotriazol kann und muss durch eine anschließende Reaktion aus dem Holz ausgewaschen werden. Zurückbleibende Spuren haben zwar selbst eine hemmende Wirkung auf den Befall durch Bakterien und Pilze, sind aber

durch langsame natürliche Auswasch-Prozesse schädigend für Wasserorganismen, da sich 1*H*-Benzotriazol nebst seinen Derivaten in diesen anreichert.<sup>[37–40]</sup>

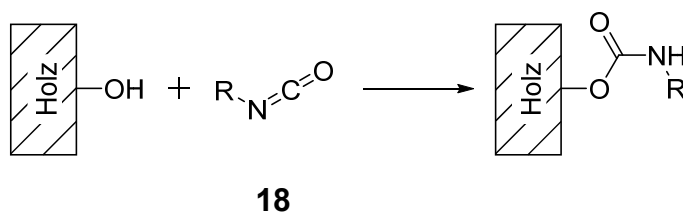
### 1.3.4 Chemische Modifizierung mit weiteren Reagenzien

Neben Carbonsäuren und ihren Derivaten wurden in verschiedenen Arbeiten auch andere Verbindungen erfolgreich eingesetzt. So konnte ROWELL zeigen, dass eine Modifizierung von Holz auch mit Keten-Gas (**17**) erfolgen kann.<sup>[41]</sup> Die Reaktion kann bei milden Temperaturen von 50 – 60 °C durchgeführt werden und Gewichtszunahmen von bis zu 20% hervorbringen. Die mechanischen und biologischen Eigenschaften entsprechen wie erwartet denen von Holz, das zuvor mit Acetanhydrid modifiziert wurde. Problematisch bleibt an diesem Verfahren jedoch, dass das Holz nur noch eine sehr geringe Restfeuchte aufweisen darf, da ansonsten unerwünscht Essigsäure als Nebenprodukt entsteht.



**Schema 1.6** – Modifizierung von Holz mit Keten.

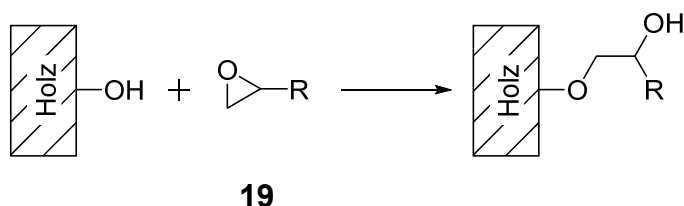
Bereits 1957 konnten CLERMONT und BENDER zeigen, dass eine Modifizierung auch mit Isocyanaten (**18**) möglich ist.<sup>[42]</sup> Die teilweise schwer handhabbaren Isocyanate führen während der Anbindung zu sehr stabilen Carbamaten, die sich nicht mehr durch eine einfache Hydrolyse von der Holzoberfläche entfernen lassen.



**Schema 1.7** – Modifizierung von Holz mit Isocyanaten.

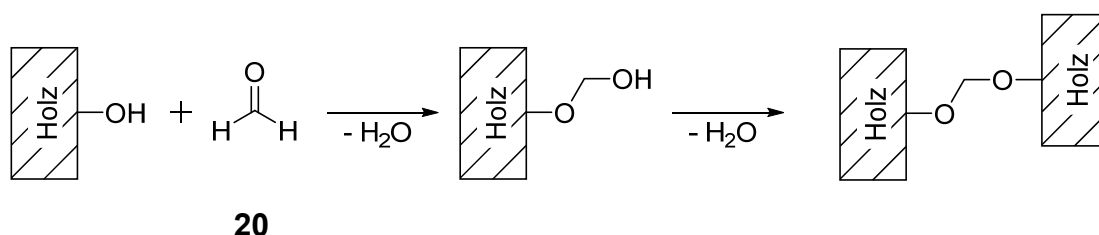
Auch Epoxide (**19**) konnten erfolgreich für die Holz-Modifizierung eingesetzt werden. Diese reagieren unter Ringöffnung und Katalyse mit Mineralsäuren bzw. Kalium- oder Natriumhydroxid. SHERMAN untersuchte im Hinblick auf die schädigende Wirkung der genannten Katalysatoren die Verwendung von tertiären Aminen als Basen.<sup>[43]</sup> Diese Methode eignet sich besonders, wenn Folgereaktionen nach der primären Modifizierung erfolgen

sollen. So kann die neu entstehende Hydroxy-Gruppe einerseits mit anderen Komponenten reagieren, andererseits mit weiteren Epoxid-Molekülen Oligomere aufbauen.<sup>[4,31,44]</sup>



**Schema 1.8** – Modifizierung von Holz mit Epoxiden.

Eine weitere Methode, Holz vernetzend zu modifizieren, besteht in der Reaktion mit Formaldehyd (**20**). Die Quervernetzung erfolgt durch Reaktion mit zwei Hydroxy-Gruppen. Derart modifizierte Hölzer erreichen eine hohe Dimensionsstabilität, werden aber in Bezug auf alle anderen mechanischen Eigenschaften erheblich schlechter. STAMM konnte zeigen, dass für diesen Effekt nur sehr geringe WPG-Werte erforderlich sind, was in Anbetracht der geringen Molmasse der eingebrachten Spezies und den Verlusten durch abgespaltenes Wasser nicht weiter verwundert.<sup>[45]</sup> Die erhaltenen Acetalstrukturen sind weiterhin sehr hydrolyseempfindlich und daher nicht von industriellem Interesse.<sup>[4]</sup>



**Schema 1.9** – Modifizierung von Holz mit Formaldehyd.

### 1.3.5 Modifizierung von Holz durch Plasma

Neben den chemischen Methoden kann auch mit Plasma-Entladungen eine Modifizierung von Holzoberflächen erfolgen. Zu diesem Thema veröffentlichten VIÖL und REHN 2003 einige interessante Ergebnisse.<sup>[46]</sup> Durch geschickte Wahl der Plasma-Gase kann entweder eine hydrophile oder eine hydrophobe Oberfläche geschaffen werden.

Besonders hydrophile Oberflächen werden am besten durch die Behandlung mit einem Luft-Plasma bei Raumdruck erreicht. Die Wasseraufnahme-Geschwindigkeit kann so um den Faktor 22 gesteigert werden. Die eigentliche Dauer der Behandlung liegt nur bei wenigen Sekunden. Die Oberfläche wird dabei so stark verändert, dass keine Kontaktwinkel von Wasser auf der Oberfläche bestimmt werden können, da Wassertropfen zu schnell in das Material aufgesaugt werden. Neben Luft können auch Argon, Helium oder Stickstoff als Gas

zum Einsatz kommen. Der Energiebedarf liegt für diese Methodik bei nur 0.1 kWh je Quadratmeter.

Hydrophobe Oberflächen können durch eine ähnliche Behandlung geschaffen werden. Als Gase kommen typischer Weise Gemische von Argon mit Kohlenwasserstoffen wie Ethen oder Methan zum Einsatz. Gemessene Kontaktwinkel von Wasser auf der Holzoberfläche liegen bei bis zu 155°. Die Dauer für die Absorption eines Wassertropfens konnte von ca. 33 min (unbehandeltes Holz) auf nahezu 9 h gesteigert werden.

Trotz des geringen Energieaufwands für die Modifizierung darf bei dieser Methode nicht außer Acht gelassen werden, dass die Veränderung des Materials nicht dauerhaft ist.

## **1.4 Analyse von Holz**

Holz ist als komplexes Material mit einer variablen Zusammensetzung nicht einfach zu analysieren. Aus diesem Grund teilt sich das große Gebiet der Holz-Analytik in zwei übergeordnete Gruppen auf: Die eine beschäftigt sich mit der Untersuchung der einzelnen Bestandteile und deren Anteile am gesamten Material Holz. Dabei werden die einzelnen Komponenten – Cellulose, Hemicellulosen, Lignin, Extraktstoffe und Asche – voneinander getrennt. Diese Trennung erfolgt durch verschiedene Verfahren, die oftmals durch eine hohe chemische Aggressivität gekennzeichnet sind. Die Anteile können dann durch gravimetrische Verfahren erhalten werden.

Die zweite Gruppe befasst sich mit der Untersuchung von Holzproben, die auf verschiedene Weise verändert wurden. Dies geschieht gewöhnlich, ohne dass die Probe zuvor in ihre einzelnen Hauptbestandteile zerlegt werden muss. Im Fokus liegt die Feststellung, zu welchem Grad und wie eine Holzprobe eine Modifizierung erfahren hat. Zu diesem Zweck werden spektroskopische Methoden genauso herangezogen wie die einfach zu bestimmende Massenzunahme. Die im Folgenden vorgestellten Analyse-Verfahren haben alle gemeinsam das Ziel einer zerstörungsfreien Untersuchung der Holzbestandteile.

### **1.4.1 Weight Percentage Gain**

Der Weight Percentage Gain (kurz: WPG) ist nach wie vor einer der wichtigsten Kennwerte, die von einer modifizierten Holzprobe erfasst werden. Der Wert gibt die prozentuale Zunahme an Masse im Bezug zur unmodifizierten Probe an. Die Berechnung erfolgt gemäß Formel 1.1.



$$WPG = \frac{m_{\text{modifiziert}} - m_{\text{unmodifiziert}}}{m_{\text{unmodifiziert}}} \cdot 100\%$$

**Formel 1.1** – Berechnung des WPG-Werts.

Der WPG-Wert verschiedener Proben ist vergleichbar, wenn immer mit Anbindungsreagenzien derselben Molmasse gearbeitet wird. Sobald hier Unterschiede auftreten, ist keine Vergleichbarkeit mehr gewährleistet.

### 1.4.2 QCO-Wert

Der QCO-Wert (**q**uantity of **c**ovalently **b**onded **o**rganomaterial) wurde geschaffen, um die o.g. Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Modifizierungs-Reagenzien schaffen zu können.<sup>[47]</sup> Dieser Wert ist auch für diese Arbeit von Belang, da zwar viele Substanzen ähnlicher, aber nicht gleicher Molmasse eingesetzt werden. Die Berechnung erfolgt unter Berücksichtigung des WPG-Werts nach Formel 1.2.

$$QCO = \frac{n_{\text{angebunden}}}{g \text{ Holz}} = \frac{WPG}{100\%} \cdot \frac{1}{M_{\text{angebundener Rest}}}$$

**Formel 1.2** – Berechnung des QCO-Werts.

Erhalten wird ein Wert, der die Stoffmenge angebundenen Materials auf ein Gramm Holz bezieht, also wieder unabhängig von der Probengröße ist. Der Wert kann weiterhin als ein Index für die Güte der Modifizierung angesehen werden, wenn man die zuvor angesprochenen maximal zugänglichen Hydroxy-Gruppen (s. Kap. 1.3) im Vergleich betrachtet.

### 1.4.3 Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie ist eine vergleichsweise unaufwändige Möglichkeit, Oberflächen von modifizierten oder auch naturbelassenen Holzoberflächen zu untersuchen. Insbesondere die in jüngerer Zeit vorangebrachte ATR-IR-Spektroskopie bringt für Holzproben einen enormen Gewinn. Die Präparation von KBr-Presslingen gelingt zwar, jedoch muss die Probe zuvor so schonend wie möglich zu Spänen oder Mehl verarbeitet werden. Durch die ATR-Messverfahren muss die betreffende Probe nur noch auf den eingesetzten Kristall gebracht werden und kann ohne weitere Vorbereitung direkt vermessen werden. Eine Verwendung als Routine-Analysenmethode ist also problemlos realisierbar. Auch in dieser Arbeit wird die ATR-IR-Spektroskopie als Standard-Verfahren eingesetzt.

Neben einer rein qualitativen Analyse ist auch eine quantitative Untersuchung in Grenzen möglich. HINTERSTOISSER beschrieb 2008 eine Möglichkeit, aus ATR-IR-Spektren auf den WPG-Wert zurückzuschließen. Für die einzelnen Messungen wurden jedoch nur unterschiedlich stark acetylierte Holzproben betrachtet. Eine Untersuchung von weiteren Modifizierungs-Reagenzien erfolgte nicht.<sup>[48]</sup>

Gerade Proben, die Heteroatome in die Matrix einbringen, eignen sich besonders gut für die Analyse mittels Infrarot-Spektroskopie. Die neu eingebrachten Heteroatome bringen in aller Regel charakteristische C–X-Schwingungen in das Spektrum.

Die Zuordnung der üblichen auftretenden Banden wurde u.a. von STREL'SKII und BELOVA vorgenommen. Die in Abbildung 1.8 mit A bis G gekennzeichneten Bereiche sind dabei näher betrachtet worden.<sup>[49]</sup>

Bereich A wird durch die zahlreichen Hydroxy-Gruppen verursacht, die intra- und intermolekular Wasserstoffbrücken aufbauen, die um ca.  $3300\text{ cm}^{-1}$  auftreten. Um  $2900\text{ cm}^{-1}$  (Bereich B) tauchen die symmetrischen Streckschwingungen aller Methyleinheiten in Cellulose, Hemicellulosen und Lignin auf.

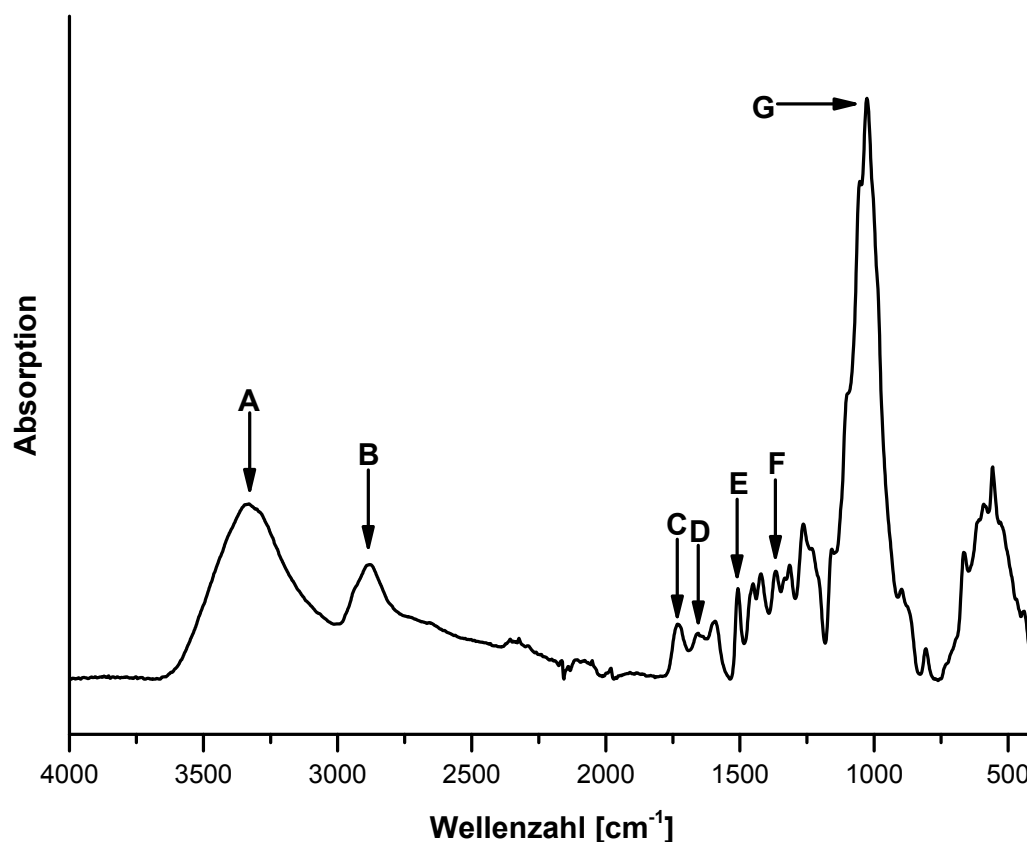


Abbildung 1.8 – ATR-IR-Spektrum von extrahiertem, unmodifiziertem Kiefern-Splintholz.

Der mit **C** bezeichnete Bereich um ca.  $1720\text{ cm}^{-1}$  geht auf die vorhandenen Carbonyl-Gruppen zurück, die bereits natürlich im Holz vorhanden sind. Dies sind beispielsweise Acetyl-Gruppen in den Hemicellulosen. An der Cellulose adsorbiertes Wasser tritt in Bereich **D** (ca.  $1650\text{ cm}^{-1}$ ) auf. Aromatische Anteile des Lignins treten in einer scharfen Bande (Bereich **E**, ca.  $1507\text{ cm}^{-1}$ ) zu Tage. Der ebenfalls undefinierte Bereich **F** um  $1350\text{ cm}^{-1}$  wird durch diverse OH- und CH-Schwingungen verursacht. Die herausragende Bande **G** fasst Gerüstschwingungen der Polysaccharide zusammen.

#### 1.4.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (kurz: XPS) ist ebenfalls eine Methode, um die Oberfläche einer Probe zu untersuchen. Die benötigte Röntgen-Strahlung wird durch eine Aluminium- oder Magnesium-Röntgenquelle erzeugt. Diese schlägt kernnahe Elektronen aus dem Probenmaterial. Die resultierende Elektronenstrahlung wird nach Bündelung durch ein Linsensystem durch ein Spektrometer gelenkt. Dieses trennt die Elektronen nach ihrer kinetischen Energie. Die eigentliche Detektion erfolgt durch Kanalelektronenvervielfacher, die aus einem aufgefangenen Elektron eine Elektronenlawine von bis zu  $10^8$  Elektronen generieren. Eine solche Lawine lässt sich leicht detektieren.

Die kinetische Energie der Elektronen ist die zentrale Messgröße dieser Methodik. Sie korreliert direkt mit der Bindungsenergie der Elektronen im Probenmaterial und ist elementspezifisch. Die Anzahl der detektierten Elektronenlawinen ist direkt proportional zur Häufigkeit des Elements in der betrachteten Oberflächenschicht.<sup>[50]</sup>

Auf Lignocellulose-Proben wurde dieses Verfahren bereits häufig angewendet. Die Gruppe um JOHANSSON untersuchte derartige Fasern.<sup>[51,52]</sup> Extrahierte Holz-Proben zeigen naturgemäß nur noch Kohlenstoff und Sauerstoff im Spektrum. Der ebenfalls häufig vertretene Wasserstoff kann nicht detektiert werden, da nur Elemente mit einer höheren Ordnungszahl als Helium detektiert werden können. Nach einer Modifizierung verändert sich das Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff in der Regel. Eingebraachte Hetero-Atome sind ebenfalls zu detektieren.



**Abbildung 1.9** – Durch XPS-Messung geschädigte Holz-Probe.

Nachteilig an dieser Methode ist, dass die Röntgen-Strahlung eine recht hohe Energie aufweist. Dies führt zu Schädigungsprozessen an der Probe, die sich durch ein massives Dunkeln der Oberfläche äußern. Bisweilen muss sogar von einer regelrechten Verbrennung der Probenkörper gesprochen werden (s. Abbildung 1.9). Diese Prozesse führen zu gewissen Schwankungen der Stöchiometrie der Oberfläche, so dass aus der XPS-Spektroskopie erhaltene quantitative Zusammensetzungen empfindlicher Proben, zu denen Holz zweifelsohne gehört, mit Vorsicht zu behandeln sind.

### **1.4.5 3D-Mikrocomputertomographie**

Die 3D-Mikrocomputertomographie ermöglicht es, Proben ganz unterschiedlicher Größe zerstörungsfrei zu untersuchen. Bislang ist dieses Verfahren eher aus der Medizin oder mineralogischen Untersuchungen bekannt. Durch die Kombination einer großen Anzahl von Scans aus verschiedenen Blickwinkeln kann eine Rekonstruktion der dreidimensionalen Struktur des Materials erfolgen.

Im Bereich der Holzforschung wurde bisher lediglich dann auf computertomographische Untersuchungen zurückgegriffen, wenn Schädigungen durch mechanische Belastungen untersucht werden sollten. In jüngster Vergangenheit wurden so beispielsweise die Trocknungsprozesse von Werkstücken untersucht.<sup>[53]</sup> Weitere Untersuchungen beschäftigten sich mit Verbundmaterialien aus Holz und Keramik, die sich hervorragend durch CT-Messungen untersuchen lassen.<sup>[54]</sup> Auf verestertes Holz wird diese Technik im Rahmen dieser Arbeit nach Kenntnis des Autors erstmalig angewendet.

### **1.4.6 Rastertunnelelektronenmikroskopie**

Die Rastertunnelelektronenmikroskopie (kurz: REM) dient bei Holz-Proben ebenfalls der Untersuchung der Oberfläche. Die erreichbare Auflösung liegt üblicherweise bei einigen 100 nm. Sofern auf das Holz Schichten wie Lacke o.ä. aufgebracht werden, geben REM-

Aufnahmen wertvolle Informationen über Regelmäßigkeit und mögliche Schädigungen der Schichten.

Nachteilig an dieser Technik ist, dass eine leitende Oberfläche vorhanden sein muss, um den Tunnel-Strom abzuführen. Dazu muss eine Probe zunächst mit einer dünnen (wenige nm) Schicht aus Kohlenstoff oder Gold überzogen werden. Neuere Geräte erlauben zwar eine Messung ohne die Aufbringung einer solchen Schicht, erreichen dann aber nicht die oben genannte Auflösung.

### 1.4.7 Kernresonanzspektroskopie

Die Untersuchung von Holz-Proben durch NMR-Spektroskopie hat bereits eine gewisse Tradition. Bislang beschränkten sich die Untersuchungen auf Festkörper-NMR, da keine geeigneten Lösungs-Verfahren vorlagen, um Holz bzw. seine Bestandteile in Lösung zu überführen und im Lösungs-NMR zu untersuchen.

1982 veröffentlichte MACIEL erste Untersuchungen der einzelnen Holz-Komponenten mittels Festkörper-NMR. Die untersuchten Kiefernholz-Proben wurden zunächst nach klassischen Verfahren in ihre Bestandteile aufgetrennt und dann einzeln analysiert. Die erhaltenen Kohlenstoffspektren führten für Lignin zu Verschiebungswerten von 50 – 150 ppm. Für Cellulose wurden 50 – 110 ppm und für Hemicellulosen 20 – 180 ppm als Verschiebungen erhalten. Bedingt durch die niedrige Feldstärke ( $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenz: 37.7 MHz) und die zum damaligen Zeitpunkt geringen Rotationsfrequenzen (3.6 kHz) konnte nur eine sehr geringe Auflösung erreicht werden.<sup>[55]</sup> BROWN und EMSLEY führten 2004 höher aufgelöste Messungen durch (125 MHz  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenz und 12 kHz MAS-Frequenz) und konnten die Ergebnisse mit deutlicher Separierung verschiedener Bereiche bestätigen.<sup>[56]</sup>

Für die Untersuchung im Lösungs-NMR hat es in der jüngeren Vergangenheit einige positive Entwicklungen gegeben. Die Analysen konnten jedoch nur dann erfolgen, wenn die Proben entweder stark verändert oder nur einzelne Komponenten in speziellen Lösungsmitteln untersucht wurden. Gerade für Cellulose konnten gute Erfolge erzielt werden. So konnte ROGERS zeigen, dass bestimmte ionische Flüssigkeiten in der Lage sind, Cellulose zu lösen. Diese Lösungen wurden im Flüssigkeits-NMR näher betrachtet. Die Tatsache, dass die ionischen Flüssigkeiten Protonen-tragend waren, machte nur Analysen der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen möglich.<sup>[57]</sup> Aus diesem Grund entwickelte ROSENAU eine Synthese von deuterierten ionischen Flüssigkeiten, die die Aufnahme von Protonen-Spektren ermöglichen sollten.

Leider sind die verwendeten Edukte sehr teuer, so dass eine Verwendung in der Routine sicher nicht möglich ist.<sup>[58]</sup>

KISHIMOTO gelangen  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektren von gelösten Holz-Anteilen. Zu diesem Zweck wurde das Holz langen Mahlzeiten (bis zu 8 h) unterzogen. Mit anschließender Acetylierung in einem Gemisch aus [BMIM]Cl, Pyridin und Acetanhydrid konnten große Teile der Holzmatrix löslich gemacht werden. Jedoch wurden im Verlaufe des Prozesses immer wieder Anteile verworfen, die sich nicht lösten. Die eigentlichen Messungen erfolgten in DMSO- $\text{d}_6$ . Mit den gut aufgelösten Spektren konnte eine Zuordnung vieler Signale der Kohlenhydrate erfolgen. Auch einige Anteile des Lignins konnten identifiziert werden. Nachteilig war die Acetylierung insofern, als der Messbereich eingeschränkt werden musste, um Störsignale aus dem aliphatischen Bereich zu unterdrücken.<sup>[59]</sup>

## 2 Zielstellung

Zuvor angesprochene nachteilige Eigenschaften europäischer Hölzer, wie z.B. ihre mangelnde Dimensionsstabilität und ihre Angreifbarkeit durch Bakterien und Pilze lassen sich durch gezielte chemische Modifizierungen dieses nachwachsenden Rohstoffs dauerhaft verändern. Die hohe Persistenz der Modifizierung wird durch eine kovalente Ester-Bindung zwischen Modifizierungsreagenz und dem Holz erreicht. In Abhängigkeit von der Struktur des eingebrachten Materials können so gezielt einzelne oder gar mehrere Eigenschaften des Holzes gleichzeitig verbessert werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die bereits zuvor erfolgreich eingesetzte Modifizierung von Kiefernholz durch aktivierte Benzoessäurederivate auf weitere Verbindungen dieser Klasse zu übertragen. Ebenfalls sollte durch geeignete Vergleichssubstanzen, wie z.B. Essigsäure, geprüft werden, wie effizient die im Arbeitskreis KAUFMANN verwendete Aktivierung durch 1*H*-Benzotriazol abläuft. Parallel zu dieser Aktivierungsmethode sollten weitere Wege der Aktivierung auf ihre Eignung für die Holzmodifizierung hin untersucht werden.

Neben der Veränderung der physikalischen oder biologischen Eigenschaften war auch eine Veränderung der Optik des Holzes denkbar. Durch die Identifizierung geeigneter Farbstoffderivate sollte der Weg zu dauerhaft und nicht nur oberflächlich gefärbten Holzproben ermöglicht werden. Die Farbstoffe sollten nach einer geeigneten Aktivierung kovalent an das Holz gebunden werden. Einerseits sollte dies zeigen, dass auch große Moleküle erfolgreich an das Holz angebunden werden können, andererseits sollte es auf diesem Weg möglich sein, Holz-Werkstücke so zu färben, dass eine leichte Beschädigung der Oberfläche keine Veränderung der Farbe hervorruft.

Da die Analyse von chemisch modifiziertem Holz nach wie vor nicht einfach durchzuführen ist, sollte im Rahmen dieser Arbeit durch die Wahl geeigneter Analyse-Methoden sowohl der Verlauf der Modifizierung innerhalb des Materials, als auch der Ort der chemischen Reaktion möglichst genau bestimmt werden. Als Analyse-Verfahren sollten NMR-Spektroskopie, XPS, ATR-IR-Spektroskopie, 3D-Computertomographie und Kontaktwinkelmessungen verwendet werden. Die Kombination der genannten Verfahren sollte eine umfassende Einschätzung der makroskopischen und mikroskopischen Veränderungen zum Ziel haben.

Durch die Verknüpfung verschiedener spektroskopischer Methoden sollte ein Vergleich der Methoden untereinander bzw. eine Validierung der einzelnen Messverfahren für modifizierte Holzproben erfolgen.

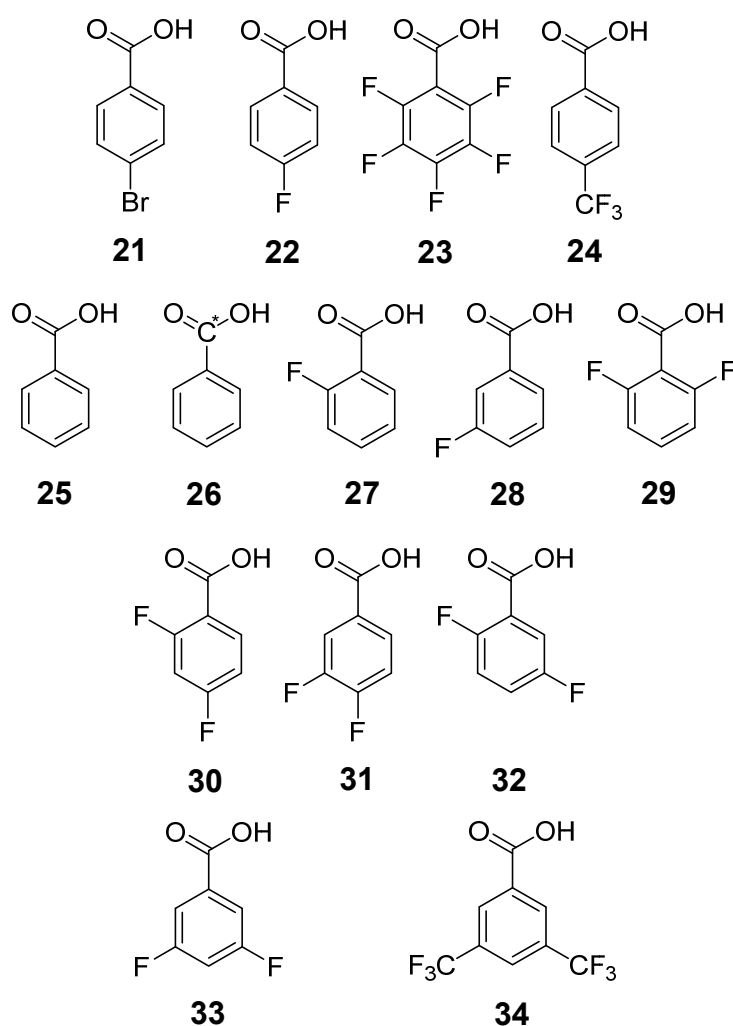
Ebenfalls sollte im Rahmen dieser Arbeit die Stabilität der gebildeten Ester-Funktion überprüft werden um zu gewährleisten, dass ein dauerhafter Holzschutz bzw. eine dauerhafte positive Veränderung der Materialeigenschaften möglich ist. Insbesondere die Einflussfaktoren Wärme, Feuchtigkeit und UV-Strahlung sollten in diesem Rahmen betrachtet werden.



## 3 Synthesen und Modifizierungsreaktionen

### 3.1 Aktivierung von Carbonsäuren

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Benzoesäurederivate **21** – **34** sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Die vorwiegend eingesetzte Aktivierung erfolgte durch Umsetzung der Benzoesäuren mit Thionylchlorid und 1*H*-Benzotriazol wie es von NAMYSLO und KAUFMANN beschrieben wurde.<sup>[36,47]</sup> Die Verbindungen **21** bis **24** wurden bereits in der vorangegangenen Diplomarbeit verwendet.<sup>[60]</sup> Alternativ kamen die Carbonsäurechloride direkt zum Einsatz, so dass ihre intermediäre Bildung durch Thionylchlorid entfallen konnte.

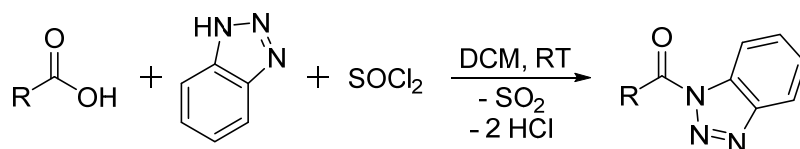


\*: <sup>13</sup>C-Markierung.

**Abbildung 3.1** – In dieser Arbeit verwendete Benzoesäurederivate **21** – **34**.

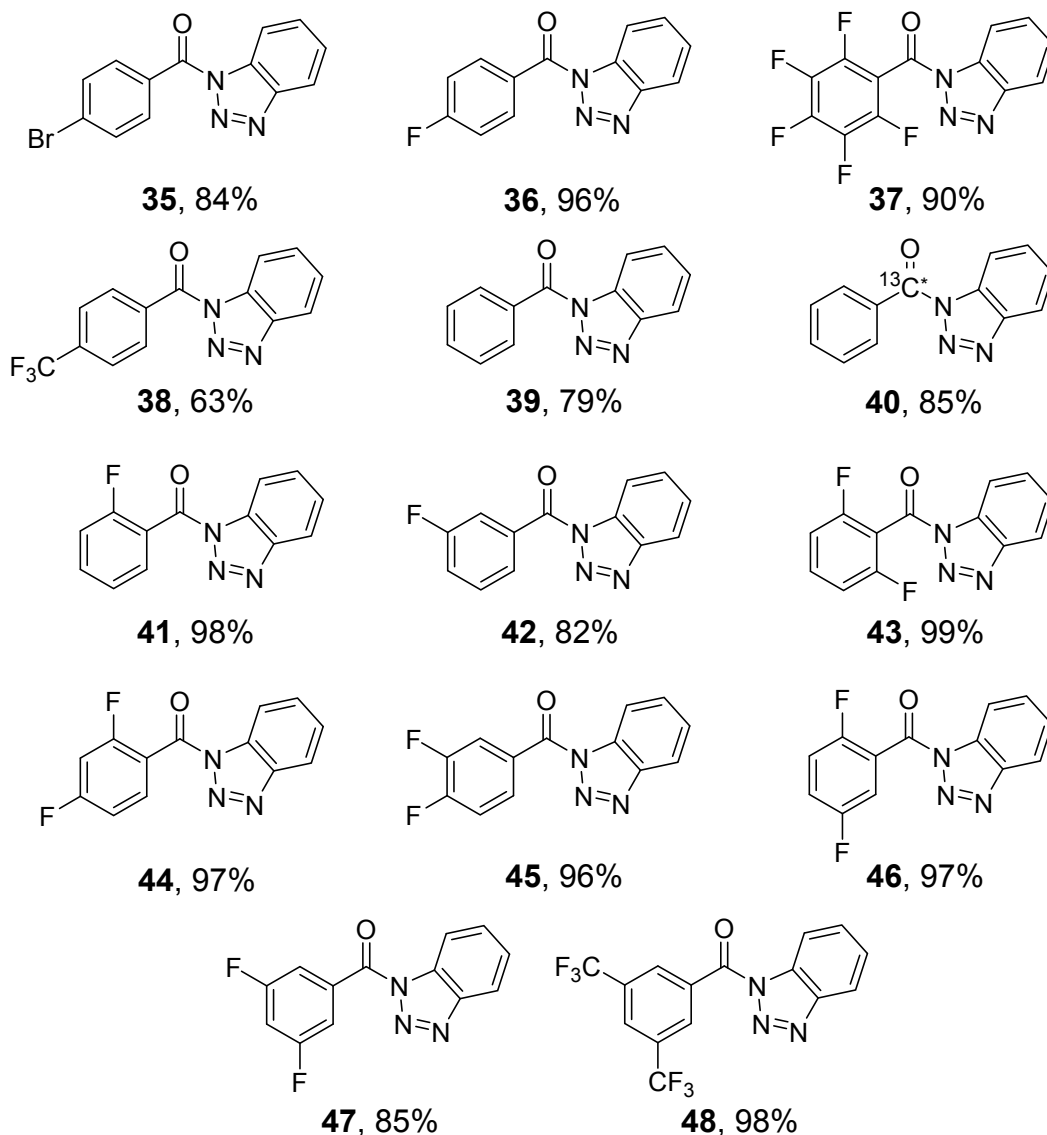
Die Reaktionen fanden grundsätzlich unter Schutzgas statt. Die Reaktionszeit wurde für alle Reaktionen auf 16 h festgesetzt. In aller Regel konnte bereits nach wenigen Minuten ein farbloser Niederschlag beobachtet werden. Dieser wurde durch das gebildete 1*H*-Benzo-

triazolhydrochlorid verursacht. Der Vorteil dieser Art der Reaktionsführung besteht darin, dass das eingesetzte Reagenz gleichzeitig ebenfalls als die benötigte Base fungiert. Die Reinigung der Produkte kann durch Extraktion mit Wasser oder säulenchromatographisch über Kieselgel erfolgen.



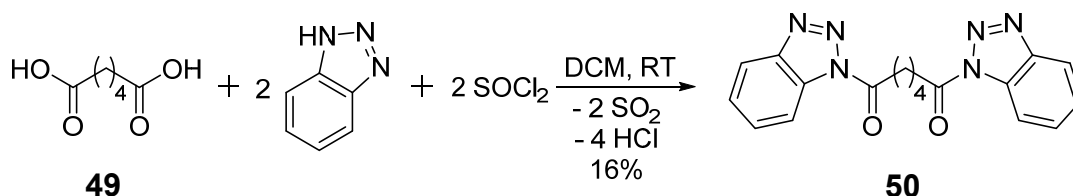
**Schema 3.1** – Aktivierung von Carbonsäuren durch 1*H*-Benzotriazol.

Die im Zuge dieser Arbeit verwendeten 1*H*-Benzotriazolyl-aktivierten Carbonsäuren **35** – **48** fasst Abbildung 3.2 zusammen. Die erzielbaren Ausbeuten liegen durchgängig im guten bis sehr guten Bereich.

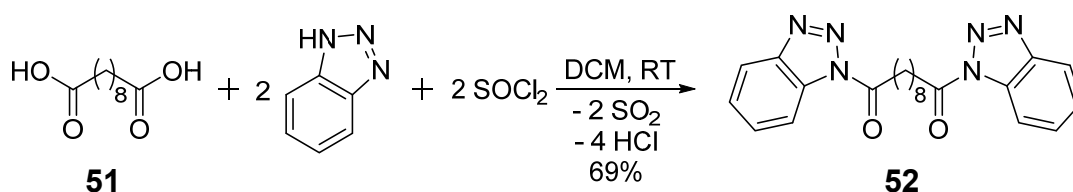


**Abbildung 3.2** – In dieser Arbeit verwendete 1*H*-Benzotriazolyl-aktivierte Benzoessäurederivate **35** – **48**.

Neben Benzoesäuren kamen auch Adipinsäure (**49**) und Sebacinsäure (**51**) zum Einsatz. Diese sollten eingesetzt werden, um analog zu den in Kap. 1.3.2 genannten cyclischen Anhydriden vergleichbare Quervernetzungen aufzubauen. Die Aktivierung verlief nach dem gleichen Prinzip, wie bei den Benzoesäurederivaten.

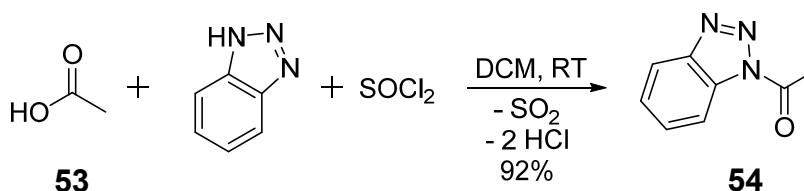


Schema 3.2 – Aktivierung von Adipinsäure (**49**) durch 1H-Benzotriazol.



Schema 3.3 – Aktivierung von Sebacinsäure (**51**) durch 1H-Benzotriazol.

Um die Effizienz der verwendeten Aktivierung zu untersuchen, wurde auch Essigsäure (**53**) durch 1H-Benzotriazol aktiviert. Die in Schema 3.4 gezeigte Reaktion gelang mit sehr guten Ausbeuten von bis zu 92%. Die Reinigung der aktivierten Säure erfolgte durch Extraktion mit Wasser.



Schema 3.4 – Aktivierung von Essigsäure (**53**) durch 1H-Benzotriazol.

Ebenfalls konnten Rhodamin B (**55**) und das Methylrot-Derivat **56** erfolgreich aktiviert und angebunden werden. Da eine Isolierung der aktivierten Carbonsäuren nicht möglich war, erfolgt die Beschreibung der Aktivierung direkt bei den Anbindungsreaktionen in Kap. 3.2.1.

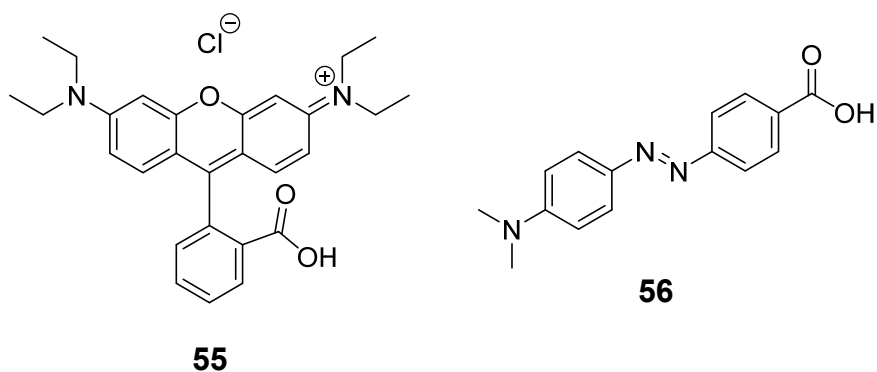
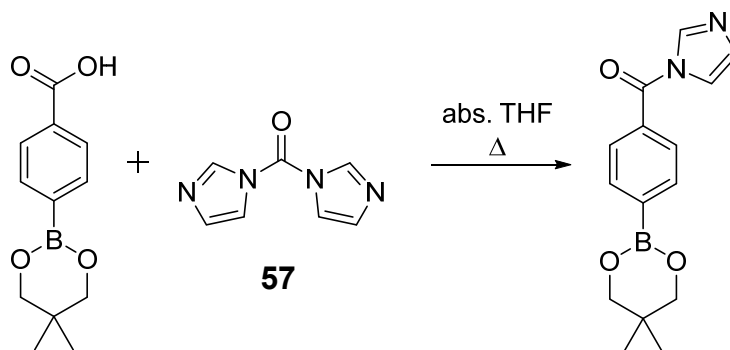


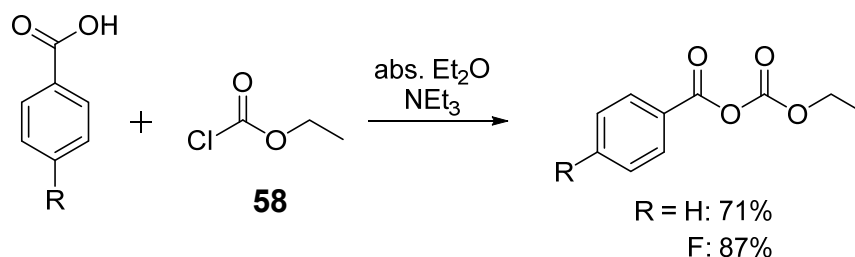
Abbildung 3.3 – Strukturen von Rhodamin B (55) und des Methylrot-Derivats 56.

Bedingt durch die in Kap. 1.3.3 beschriebene Umweltproblematik des 1*H*-Benzotriazols wurden Anstrengungen unternommen, dieses zu ersetzen. Bereits vor einiger Zeit konnte C. STANITZEK im Arbeitskreis KAUFMANN Imidazol als aktivierendes Substitut verwenden. Die nicht isolierbaren aktivierten Säuren müssen in situ hergestellt und eingesetzt werden. Als Imidazol-Quelle diente *N,N'*-Carbonyldiimidazol (57).<sup>[61]</sup>



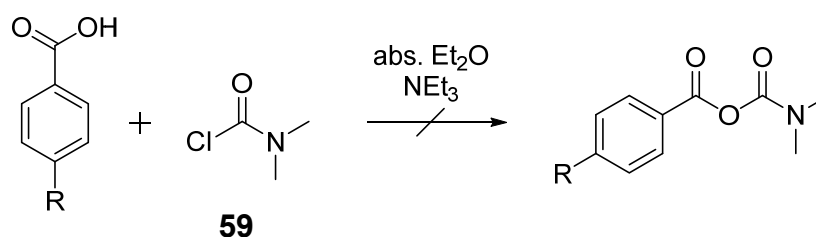
Schema 3.5 – Aktivierung eines Benzoessäurederivats mit *N,N'*-Carbonyldiimid.

Als weiterer Ansatz wurde die bereits 1959 von LONGOSZ veröffentlichte und 1981 von IWANAMI für fluoridierte Benzoessäurederivate wieder aufgegriffene Methode gewählt.<sup>[62,63]</sup> Diese basiert auf Chlorameisensäureethylester (58), der unter Basenkatalyse direkt mit den Carbonsäuren umgesetzt wurde. Die gebildeten Kohlensäurederivate ließen sich in guter Ausbeute synthetisieren und mussten lediglich durch Filtration und anschließendes Einengen am Rotationsverdampfer von den Nebenprodukten getrennt werden. Der große Vorteil dieser Aktivierung liegt darin, dass nach einer Modifizierung von Holz nur Ethanol und Kohlenstoffdioxid entstehen. Diese Nebenprodukte sind unbedenklich und zugleich leicht aus dem modifizierten Holz zu entfernen.



**Schema 3.6** – Aktivierung von Benzoesäurederivaten mit Chlorameisensäureethylester.

Da die zuvor beschriebenen Kohlen säurederivate erhebliche Nebenreaktionen eingingen, wurde versucht, *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid (**59**) analog zum Chlorameisensäureethylester einzusetzen. Zu diesen angedachten Reaktionen gibt es mit einfachen Benzoesäurederivaten keine und mit komplizierteren Strukturen nur sehr wenig Literatur.<sup>[64]</sup> Auch im Rahmen dieser Arbeit konnten die gewünschten Derivate nicht erhalten werden.



**Schema 3.7** – Versuch der Aktivierung von Benzoesäurederivaten durch *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid.

## 3.2 Modifizierung von Holzproben

Im Rahmen dieser Arbeit wurde durchgängig auf Kiefern-Splintholz zurückgegriffen. Dieses weist eine recht große Porengröße auf und ist vergleichsweise weich. Die Quellung des Materials und somit auch der Angriff durch die aktivierten Carbonsäuren wurde somit vereinfacht. Die Zugänglichkeit der inneren Strukturen wird maßgeblich durch das Lösungsmittel beeinflusst. ROWELL führte zu diesem Thema weitreichende Untersuchungen durch, die DMF als geeignetes organisches Lösungsmittel charakterisierten.<sup>[65,66]</sup> Verglichen mit Wasser ermöglicht DMF eine ca. 50% stärkere tangential Quellung verschiedener Holzsorten. Effizienter sind lediglich Pyridin, Ameisensäure und Butylamin sowie in wenigen Fällen DMSO.

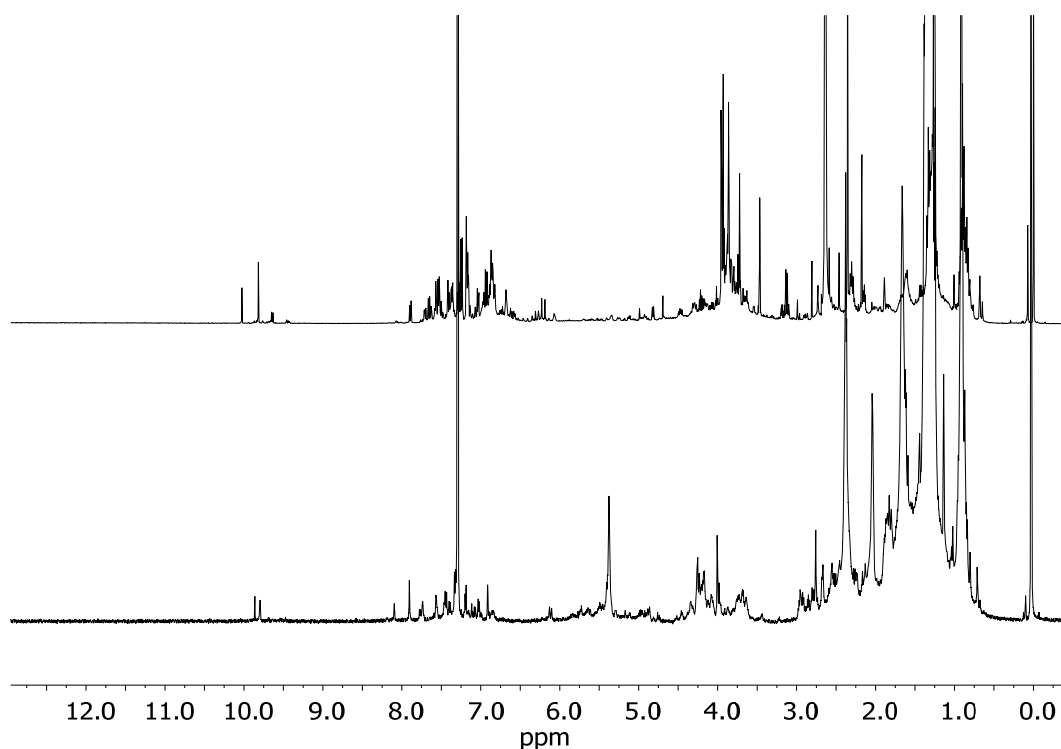
Für diese Arbeit wurde durchgängig abs. DMF verwendet. Auf Hinweis von MILITZ und MAI durchgeführte eigene Quellversuche zeigten, dass die in dieser Arbeit verwendeten Holzwürfel (Kantenlänge: 1 cm) vollständig durchdrungen wurden. Entsprechende Probenkörper nahmen in ihrer Masse um bis zu 120% zu, wenn sie allein dem Lösungsmittel unter Reaktionsbedingungen (120 °C, 18 h) ausgesetzt wurden. Eine nicht vollständige Durch-

dringung sollte eine Massenzunahme von max. 80% mit sich bringen.<sup>[67]</sup> Auch ein vorheriges Evakuieren des Probengefäßes mit direkter Befüllung durch DMF führte nicht zu einer höheren Massenzunahme.

Nach den üblichen Vorbereitungen für Arbeiten unter Schutzgas wurde die Holzprobe zunächst für 2 h nur dem Lösungsmittel sowie den beiden basischen Komponenten (Triethylamin, DMAP) bei 50 °C ausgesetzt. Diese Zeit sollte für eine gewisse Quellung im Vorfeld der Reaktion sorgen und bereits einen Anteil der verfügbaren Hydroxy-Gruppen deprotonieren. Im Anschluss wurde die aktivierte Carbonsäure im starken Stickstoff-Gegenstrom hinzugegeben. Die entstandene Reaktionslösung wurde für 18 h bei der eigentlichen Reaktionstemperatur von 70 bzw. 120 °C gehalten. Im Falle der Modifizierungen bei Raumtemperatur wurde auch der erste Schritt bei RT durchgeführt.

Nach einer jeden Modifizierung wurde die Probe mit je 100 mL THF, Chloroform und Diethylether gewaschen. Die gewaschene Probe wurde dann einer Soxhlet-Extraktion mit einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol, Aceton und Methanol (4:1:1) für 24 h (Würfel: 48 h) unterzogen. Durch den Wasch- und Extraktionsprozess wurden alle Rückstände der Reaktion einschließlich des entstehenden 1*H*-Benzotriazols entfernt. Gerade letzteres ist essenziell, wie aus Kap. 1.3.3 hervorgeht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch die Möglichkeit der Extraktion mit überkritischem Kohlenstoffdioxid in Erwägung gezogen. Am Institut für Technische Chemie der TU Clausthal konnte ein Holzwürfel bei einer Temperatur von 100 °C und einem Druck von 500 bar für 24 h extrahiert werden. Insgesamt verlor der zuvor 562 mg wiegende Würfel dabei etwas mehr als 30 mg an Masse. Aus dem Extrakt konnten 24 mg eines gelben Öls gewonnen werden, das sich gut in Deuteriochloroform löste. Der im Folgenden gezeigte Vergleich des erhaltenen Rückstands mit dem aus einer klassischen Lösungsmittlextraktion macht deutlich, dass in großen Teilen ähnliche Substanzen aus dem Holz gewaschen wurden. Gerade im Bereich der Aromaten weichen die Spektren jedoch deutlich voneinander ab. Für den routinemäßigen Einsatz wurde dieses Verfahren daher nicht eingesetzt, um weiterhin mit der Literatur vergleichbare Bedingungen zu halten. Ein weiteres Problem besteht darin, dass für die Extraktion nennenswerter Holzmengen sehr große Druckzellen bereitstehen müssen, um eine ausreichende Menge an überkritischem Kohlenstoffdioxid einleiten zu können.



**Abbildung 3.4** –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Extrakte aus der klassischen Lösungsmittelextraktion (oben) und der Extraktion mit überkritischem Kohlenstoffdioxid.

Als eigentliche Probenkörper kamen Ausschnitte aus Kiefernurnier und Kiefernwürfel zum Einsatz. Die Furnierstücke hatten eine Dicke von ca. 0.6 mm und eine Masse von 100 – 170 mg. Die Würfel wiesen eine Kantenlänge von ca. 1 cm auf und hatten eine entsprechend höhere Masse von 450 – 580 mg.

### 3.2.1 Modifizierung mit Benzotriazol-Derivaten

Die Modifizierung von Holz durch Benzotriazol-Derivate wurde bereits in zwei Veröffentlichungen sowie zwei Diplomarbeiten und einer Bachelorarbeit aus dem Arbeitskreis KAUFMANN beschrieben.<sup>[36,47,60,68,69]</sup> Diese Arbeit erweitert den Umfang an erfolgreich angebundenen Derivaten um weitere zehn Benzoesäurederivate, die beiden genannten Dicarbonsäuren **49** und **51** sowie die beiden Farbstoffe **55** und **56**. Die Modifizierungen liefen wie in Schema 1.5 dargestellt ab. Die erhaltenen Werte für die Benzoesäurederivate finden sich in den folgenden zwei Tabellen.

**Tabelle 3.1** – Erreichte Modifizierungsgrade mit Benzoesäurederivaten an Kiefernholz-Chips.

Modifizierungsreagenz	70 °C		120 °C	
	WPG [%]	QCO [mmol/g]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
<b>35</b>	7.6	0.42	26.9	1.47
<b>36</b>	15.4	1.26	30.8	2.52
<b>37</b>	28.4	1.12		
<b>38</b>	15.4	0.89	19.2	1.12
<b>39</b>	8.8	0.85	10.4	1.00
<b>40</b>	3.7	0.35	15.3 <sup>a</sup>	1.46 <sup>a</sup>
<b>41</b>	9.1	0.75	15.0	1.23
<b>42</b>	14.1	1.15	25.4	2.08
<b>43</b>	3.7	0.26	4.5	0.32
<b>44</b>	19.2	1.37	32.9	2.35
<b>45</b>	21.5	1.53	8.1	0.58
<b>46</b>	16.5	1.18	19.9	1.42
<b>47</b>	11.5	0.82	25.3	1.81
<b>48</b>	17.9	0.75	3.5 <sup>b</sup>	0.15 <sup>b</sup>
<b>54</b>			10.0	2.40

<sup>a</sup>: Reaktion mit 1.5 Äq. aktivierter Säure.<sup>b</sup>: Reaktion bei RT.

Für Verbindung **48** fällt auf, dass lediglich bei RT und 70 °C gearbeitet wurde. Die Aktivität der Verbindung war bereits so hoch, dass ganz ohne Erwärmen eine hinreichende Modifizierung erreicht werden konnte. Die erhaltenen Modifizierungsgrade von deutlich unter 10% sind industriell sogar die interessantesten. Für alle anderen Verbindungen wurde jedoch nicht versucht, derart niedrige Modifizierungsgrade zu erreichen. Der Fokus lag vielmehr auf dem maximal erreichbaren Modifizierungsgrad bei einer möglichst niedrigen Temperatur. Als niedrig wurde in dieser Arbeit 70 °C angesehen, da bei dieser Temperatur im Verlauf der Reaktion nur eine geringe thermische Schädigung des Materials zu erwarten war. Bereits bei 120 °C war eine deutliche Verfärbung der Proben nach der Modifizierung zu erkennen.



Tabelle 3.2 – Erreichte Modifizierungsgrade an Kiefernholz-Würfeln.

Modifizierungsreagenz	70 °C		120 °C	
	WPG [%]	QCO [mmol/g]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
<b>35</b>	8.4	0.46	33.9	1.85
<b>36</b>	10.0	0.82	25.3	2.07
<b>37</b>	15.7	0.89	3.2 <sup>c</sup>	0.16 <sup>c</sup>
<b>38</b>	21.2	1.23		
<b>39</b>	8.1	0.78		
<b>41</b>	15.1	1.24		
<b>42</b>	18.0	1.47		
<b>43</b>			17.2	1.23
<b>44</b>	23.6	1.68		
<b>45</b>	18.5	1.32		
<b>46</b>	19.6	1.40		
<b>47</b>	17.6	1.26		
<b>48</b>	6.1 <sup>d</sup>	0.25 <sup>d</sup>		

<sup>c</sup>: Reaktion bei 50 °C.<sup>d</sup>: Reaktion bei RT.

Für die modifizierten Holz-Würfel konnte in aller Regel die niedrigere Temperatur gewählt werden, da die höhere Konzentration an Anbindungsreagenz sowie Base offensichtlich eine Modifizierung hohen Grades ermöglichte.

Auffällig ist, dass viele Komponenten in der Lage waren, einen ähnlichen Modifizierungsgrad zu erzeugen. Dieser liegt zwischen 1.00 und 1.50 mmol/g. Die mittels DFT-Berechnungen<sup>c</sup> erhaltenen Ladungen der Carbonyl-Kohlenstoffatome (s. Tabelle 3.3) können dieses Verhalten erklären. Die Ladungen für nahezu alle Modifizierungsreagenzien liegen mit einem Wert um 0.4 dicht beieinander. Auffällig sind die Verbindungen **35**, **37**, **43**, **47** und **48**. Die Bromhaltige Komponente **35** weist die geringste positive Ladung (0.32) am Carbonyl-Kohlenstoff-

<sup>c</sup> Die DFT-Berechnungen (LACVP\*/B3LYP) wurden mit dem Programmpaket Jaguar der Firma SCHRÖDINGER durchgeführt.<sup>[70]</sup>

atom auf. Die erhaltenen Modifizierungsgrade von nur 0.42 bzw. 0.46 mmol/g bei 70 °C sowie die Steigerung auf bis zu 1.85 mmol/g bei 120 °C Reaktionstemperatur passen sehr gut zu diesem Befund. Durch die günstige Positionierung des Bromatoms im Phenylring dürften auch sterische Hinderungen nahezu ausgeschlossen sein.

Verglichen mit der Benzotriazolyl-aktivierten Essigsäure war die Effizienz der eingesetzten Benzoessäurederivate sehr gut. Mit dem „kleinen Baustein“ Essigsäure konnten bei 120 °C bis zu 2.40 mmol/g am Substrat (Holz) angebunden werden. Das entspricht einem WPG von 10%. An dieser Stelle wird noch einmal besonders deutlich, wie wichtig der Vergleich anhand der angebundenen Stoffmenge mittels QCO-Wert ist, da der WPG-Wert leicht über die tatsächlich erreichten Hydroxy-Gruppen hinweg täuscht.

Verbindung **37** weist mit 0.67 erwartungsgemäß die mit Abstand größte Ladung am betreffenden Kohlenstoffatom auf. Wie zu erwarten war, ging damit bereits bei einer Temperatur von 70 °C eine sehr hohe Modifizierung von bis zu 1.5 mmol/g einher. Der etwas reduzierte Wert für modifizierte Würfel von 0.89 mmol/g kann durch eine erschwerte Diffusion des durch die Fluor-Substituenten vergrößerten Phenylrests in das Innere des Würfels hinein erklärt werden. Dem starken Elektronenzug der Fluoratome dürfte es auch zu verdanken sein, dass die Reaktion schon bei 50 °C in einem nennenswerten Umfang von 0.16 mmol/g ablief – und das trotz der gehinderten *ortho*-Positionen.

Letztgenannte dürften für das Verhalten der Verbindung **43** verantwortlich sein. Trotz einer eher hohen Ladung von 0.50 am Carbonyl-Kohlenstoffatom ließen sich bei einer Temperatur von 70 °C nur 0.26 mmol/g an Holz-Chips anbinden. Eine Erhöhung der Temperatur auf 120 °C führte zu einer Steigerung auf 0.32 mmol/g. Eine gesteigerte Konzentration wie im Falle der Modifizierung von Holz-Würfeln wirkte sich sehr positiv aus, wobei 1.23 mmol/g bei 70 °C erreicht wurden.

Werden statt der *ortho*-Positionen die *meta*-Positionen besetzt, so wie es bei **47** und **48** der Fall ist, resultiert eine deutlich verringerte Ladung am anzugreifenden Kohlenstoffatom von nur 0.39. Allerdings ist der Einfluss der verringerten Ladung offenbar nicht sonderlich groß: Mit Verbindung **48** konnten erfolgreiche Modifizierungen sogar bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Bei 70 °C erreichten beide Verbindungen an Chips vergleichbare Ergebnisse von 0.82 (**47**) bzw. 0.75 mmol/g (**48**). Der Einfluss eines Fluoratoms ist offenbar sehr vergleichbar mit dem einer Trifluormethylgruppierung.

**Tabelle 3.3** – Berechnete Ladungen am Carbonyl-Kohlenstoffatom der aktivierten Benzoessäure-Derivate.

Verbindung	Ladung am Carbonyl-C
35	0.32
36	0.37
37	0.63
38	0.35
39	0.33
41	0.43
42	0.37
43	0.50
44	0.47
45	0.41
46	0.46
47	0.39
48	0.39

Probleme bei den Modifizierungen mit Benzoessäure-Derivaten ergaben sich, wenn zu hohe Modifizierungsgrade erreicht wurden. Diese wirkten sich in einer teils massiven Deformation der Proben aus. Erstmalig wurden diese an Holzwürfeln beobachtet, die bei 120 °C mit **36** modifiziert wurden. Es konnte auf diesem Weg zwar eine Gewichtszunahme von 25.3% (QCO: 2.07 mmol/g) erreicht werden, aber der Würfel war äußerlich kaum noch als ein solcher zu erkennen. Es handelte sich um ein reproduzierbares Phänomen.

**Abbildung 3.5** – Durch Modifizierung weitgehend zerstörter Holzwürfel.

Die Vergrößerung zeigt deutlich, dass die aus der Oberfläche austretenden Materialanteile eine faserartige Struktur haben. Es ist daher anzunehmen, dass die Zellstruktur durch die starke Modifizierung aufgebrochen wurde und das Holz somit seine Struktur verlor.



**Abbildung 3.6** – Vergrößerung einer Ecke des zerstörten Holzwürfels.

Nicht nur direkt an der Probe, sondern auch im Reaktionsgefäß waren deutliche Spuren der Destruktion zu beobachten. Neben einer sehr starken Färbung der Reaktionslösung waren auch erhebliche Mengen Feststoff ausgefallen. Dieser hatte ebenfalls eine faserartige Struktur.



**Abbildung 3.7** – Ansicht der Reaktionslösung der übermodifizierten Holzproben.

Die Analyse der Oberfläche des zerstörten Würfels führte wie erwartet im ATR-IR-Spektrum zu einem Carbonyl-Signal erheblicher Größe (s. Abbildung 3.8). Weiterhin zeigte die Reaktionslösung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (s. Abbildung 3.9) wie erwartet neben einem sehr großen Anteil an DMF auch erhebliche Mengen an Aromaten-Signalen. Diese könnten von abgespaltenen Lignin-Fragmenten kommen, die gewöhnlich die dunkle Färbung der Reaktionslösung verursachen.

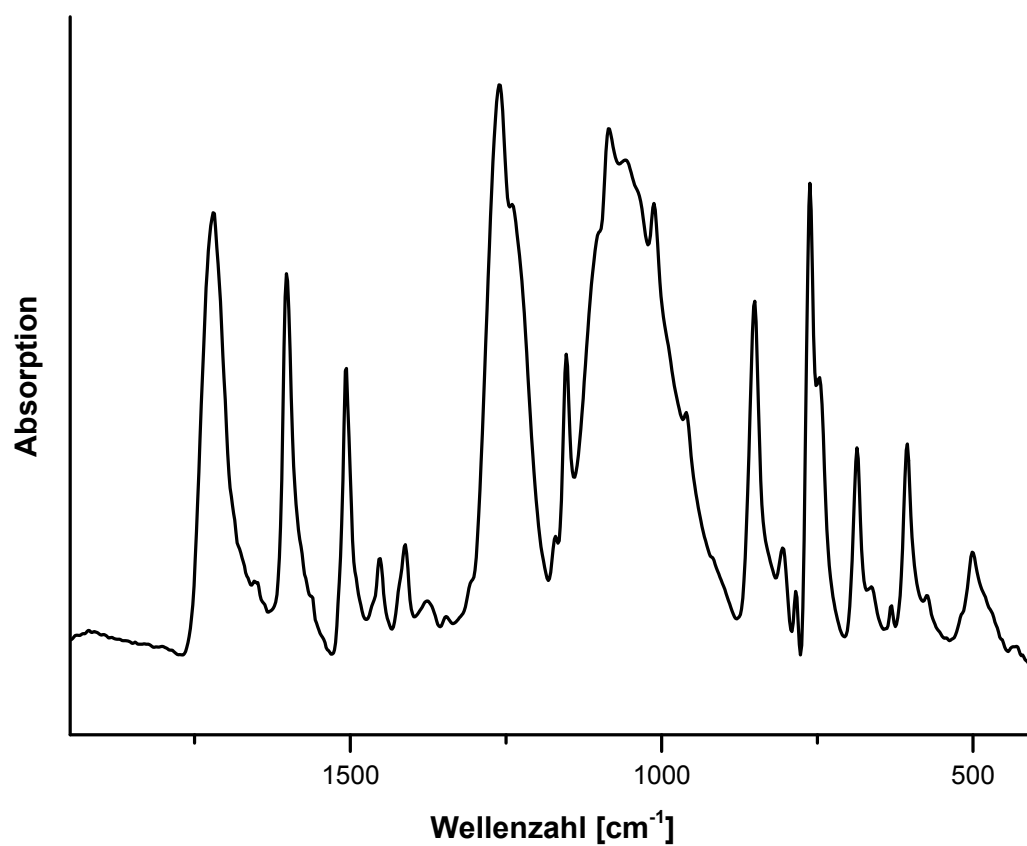


Abbildung 3.8 – ATR-IR-Spektrum der Oberfläche des zerstörten Holzwürfels.

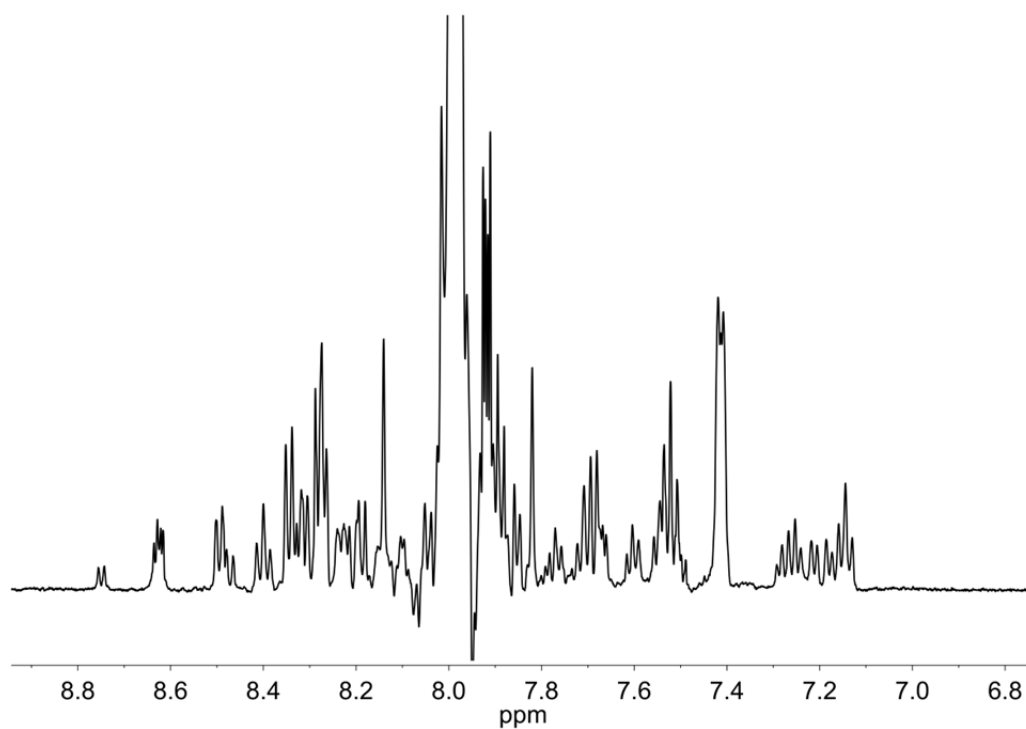


Abbildung 3.9 – <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung des zerstörten Würfels.

Dieses Phänomen war nicht auf Würfel beschränkt. Auch Kiefernholz-Chips, die mit **36** bei 120 °C modifiziert wurden, veränderten ihre Struktur erheblich. So nahm die Dicke des Chips von ca. 0.7 mm auf 0.9 mm zu was einer Steigerung um ca. 29% entspricht. Auch sahen die Ränder ausgefranst aus. Der WPG betrug 30.8% (QCO: 2.52 mmol/g).

Bei einer Probe, die mit **44** bei 120 °C modifiziert wurde, konnte eine weitere Besonderheit beobachtet werden. Hier verhielten sich Früh- und Spätholz bei einem WPG von 32.9% (QCO: 2.35 mmol/g) sehr unterschiedlich. Das Frühholz quoll deutlich auf, während das Spätholz nahezu unverändert blieb.



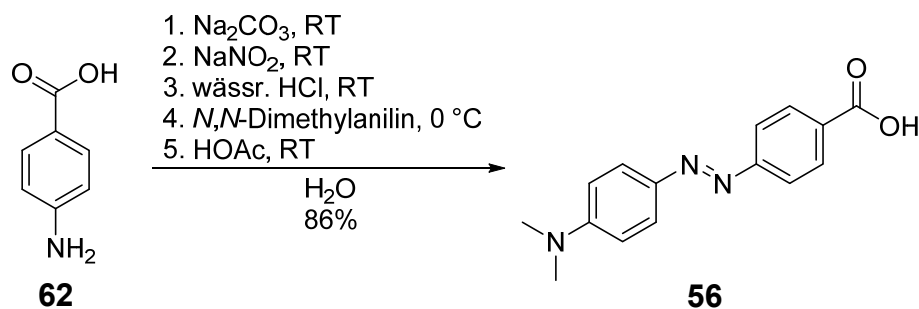
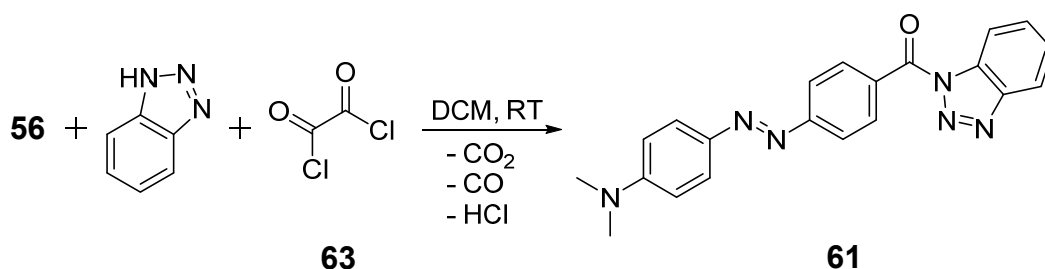
Abbildung 3.10 – Durch Holzmodifizierung zerstörter Kiefernholz-Chip.



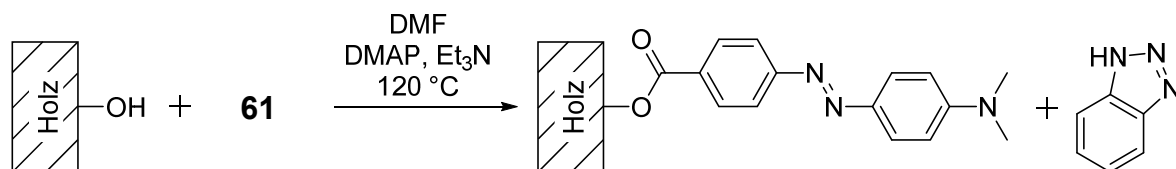
Abbildung 3.11 – Durch Holzmodifizierung zerstörter Kiefernholz-Chip, Seitenansicht.

Dieser Befund spricht für eine stärkere Modifizierung im Frühholz, das zum einen eine geringere Dichte aufweist und zum anderen weniger Lignin enthält. Die möglichen Rückschlüsse sind daher ein besserer Angriff in den weniger dichten Schichten oder ein verstärkter Angriff auf die Kohlenhydratstrukturen. Eine genauere Charakterisierung konnte für dieses konkrete Problem im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen, wohl aber eine weitergehende Ergründung des Anbindungsorts in Kap. 7.2.

Die Anbindung der beiden modifizierten Farbstoffe erfolgte aus verschiedenen Gründen. Das Rhodamin B-Derivat **60** wurde ausgewählt, da Rhodamin B ein hervorragender Laser-Farbstoff ist, der z.B. im Rahmen von konfokaler Mikroskopie verwendet wird. Das Methylrot-Derivat **61** hingegen ist ein klassischer Azofarbstoff karminroter Farbe. Die Synthese der Azoverbindung aus 4-Aminobenzoessäure (**62**) folgte einer Veröffentlichung von BERGBREITER.<sup>[71]</sup>

Schema 3.8 – Synthese des Methylrot-Derivats **56**.Schema 3.9 – Aktivierung von **56** mit 1*H*-Benzotriazol und Oxalylchlorid.

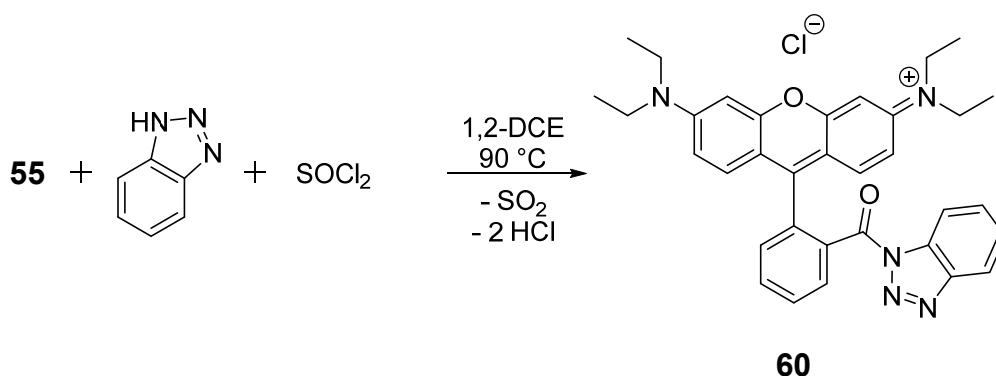
Die Anbindung folgte im Wesentlichen der Weise, die auch für die Benzoessäure-Derivate zum Einsatz kam. Der vorhergehende Schritt der Aktivierung wich jedoch von der üblichen Route ab. Die Aktivierung erfolgte unter Verwendung von Oxalylchlorid (**63**) und 1*H*-Benzotriazol. Die Isolierung der aktivierten Säure gelang jedoch nicht. Sie war offenbar recht instabil, sogar eine rasche Untersuchung mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie scheiterte. Die Spektren zeigten lediglich die freie Säure neben Signalen freien Benzotriazols. Die Reaktionsmischung wurde nach 16 h bei Raumtemperatur auf eine Kieselgelschicht gegeben und mit Dichlormethan durch diese filtriert. Das Gemisch wurde bis zur Trockne eingedunstet, der Rückstand mit abs. DMF aufgenommen und direkt in die Reaktionsmischung zur Holzmodifizierung gegeben.

Schema 3.10 – Modifizierung von Holz mit **61**.

Die Modifizierung erfolgte ebenfalls über einen Zeitraum von 16 h bei einer Temperatur von  $120^\circ\text{C}$ . Es konnten ein modifizierter Chip (WPG: 5.2%, QCO: 0.21 mmol/g) und Würfel (WPG: 6.6%, QCO: 0.26 mmol/g) erhalten werden. Die abschließende Extraktion zeigte zunächst eine gefärbte Extraktions-Lösung, die aber bereits nach wenigen Extraktions-

schritten (< 6 h) farblos wurde. Es war daher davon auszugehen, dass sämtlicher im Holz verbliebener Farbstoff kovalent mit dem Holz verbunden ist. Dafür sprach ebenfalls das erhaltene ATR-IR-Spektrum (s. Kap. 4.1). Die Proben wurden mittels klassischer Mikroskopie untersucht, um die Eindringtiefen festzustellen (s. Kap. 9.1).

Das Rhodamin B-Derivat wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von SANTOYO-GONZALEZ synthetisiert.<sup>[72]</sup> Wie das Säurechlorid in der Vorschrift, konnte auch das Benzotriazol-Derivat nicht isoliert werden. Die aktivierte Säure wurde hier ebenfalls in situ synthetisiert und mit dem Holz zur Reaktion gebracht. Die Synthese erfolgte durch Umsetzung von Rhodamin B (**55**) mit Thionylchlorid (**13**) und 1*H*-Benzotriazol (**12**) in 1,2-Dichlorethan. Die flüchtigen Bestandteile wurden nach einer Reaktionszeit von 6 h unter Rückfluss (90 °C) am Rotationsverdampfer entfernt.



**Schema 3.11** – Aktivierung von **55** mit 1*H*-Benzotriazol.

Zurück blieb ein öliger violetter Feststoff, der in abs. DMF aufgenommen wurde. In dieser Lösung wurde die Holzmodifizierung durchgeführt. Zunächst wurde ein Chip bei 50 °C für 22 h und anschließend ein Chip bei 100 °C für 23 h modifiziert. Die Gewichtszunahmen betrugen 2.4 (QCO: 0.05 mmol/g) bzw. 4.2% (QCO: 0.09 mmol/g). Auch bei diesem Farbstoff war der Exktrakt der nachgeschalteten Extraktion zunächst deutlich gefärbt, ging nach ca. 12 h aber in eine ungefärbte Lösung über. Daher ist auch hier davon auszugehen, dass eine kovalente Modifizierung des Holzes erfolgt war. Die Bestätigung dafür lieferten ATR-IR-Spektren (s. Kap. 4.1) und Untersuchungen am konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop (s. Kap. 9.2).

Die Anbindung der beiden aktivierten Dicarbonsäuren **50** und **52** gestaltete sich wider Erwarten sehr unterschiedlich. Während sich das Sebacinsäure-Derivat problemlos mit guten Werten an das Holz bringen ließ, waren für das Adipinsäure-Derivat nur sehr schwache Modifizierungsgrade zu erkennen. Tabelle 3.4 fasst die erhaltenen Ergebnisse zusammen.

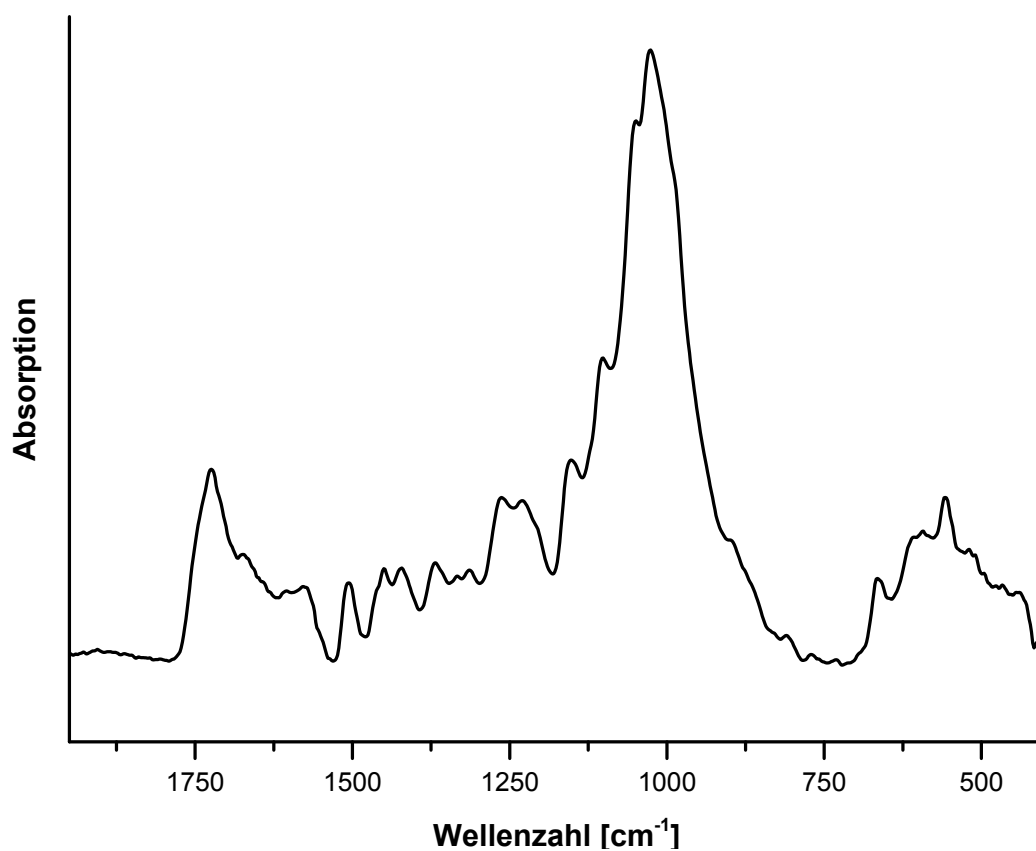


Tabelle 3.4 – Erreichte Modifizierungsgrade von Kiefernholz mit den aktivierten Dicarbonsäuren **50** und **52**.

Probenkörper	Modifizierungs- reagenz	Reaktionstemperatur [°C]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
Chip	<b>50</b>	120	0.0 <sup>f</sup>	0.00 <sup>f</sup>
Chip	<b>50</b>	70	8.2	0.74 <sup>g</sup>
Würfel	<b>50</b>	70	4.4	0.40 <sup>g</sup>
Chip	<b>52</b>	120	9.5	0.57 <sup>g</sup>
Chip	<b>52</b>	70	4.6	0.28 <sup>g</sup>
Würfel	<b>52</b>	120	7.9	0.48 <sup>g</sup>

<sup>f</sup>: Im ATR-IR-Spektrum ist eine deutliche Carbonylbande zu erkennen.

<sup>g</sup>: Die Berechnung des QCO-Werts erfolgt unter Annahme der Veresterung beider Säuregruppen.

Abbildung 3.12 – ATR-IR-Spektrum eines mit **50** bei 120 °C modifizierten Holzchips.

Besonders auffällig war der Modifizierungsversuch mit dem Adipinsäure-Derivat bei 120 °C. Dieser führte zu einer starken Verfärbung des Chips, gleichermaßen aber zu keiner Gewichts-

zunahme oder -abnahme. Im ATR-IR-Spektrum hingegen ist eine deutliche Carbonylbande bei  $1724\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen (s. Abbildung 3.12).

Eine mögliche Ursache könnte darin bestehen, dass durch die hohe Reaktionstemperatur von  $120\text{ °C}$  bereits eine große Schädigung der Holzmatrix hervorgerufen wurde, die nicht durch eine hinreichend hohe Anbindungsrate der aktivierten Carbonsäure ausgeglichen wurde. Dafür spricht, dass bei  $70\text{ °C}$  eine gute Modifizierung mit  $0.74\text{ mmol/g}$  erhalten werden konnte.

Für das Sebacinsäure-Derivat ergab sich ein typisches Bild. Bei  $120\text{ °C}$  konnte eine höhere Anbindungsrate von  $0.57\text{ mmol/g}$  erzielt werden. Auch der Wert von  $0.28\text{ mmol/g}$  bei einer Temperatur von  $70\text{ °C}$  lag in einem guten Bereich. Auffällig war eine starke Versprödung der Proben. Diese trat insbesondere bei  $120\text{ °C}$  auf. Die erhaltenen Proben zerfielen sehr leicht entlang der Faserrichtung.

Für die Dicarbonsäuren blieb die Analyse problematisch. Der Beweis der zweifachen Veresterung der eingebrachten aktivierten Carbonsäuren war vergleichsweise schwer zu erbringen. Einige Hinweise ergaben sich aus den ATR-IR-Spektren (s. Kap 4.1) sowie aus dem erhaltenen XPS-Spektrum (s. Kap. 6.1).

### 3.2.2 Modifizierung mit Kohlensäure-Derivaten

Neben den zuvor beschriebenen aktivierten Carbonsäuren kamen auch solche zum Einsatz, die mit **58** aktiviert wurden. Aktiviert wurden Benzoesäure und 4-Fluorbenzoesäure (s. Schema 3.6). Die erhaltenen aktivierten Derivate **64** und **65** konnten mit kleinen Veränderungen im üblichen Verfahren auf das Holz aufgebracht werden.

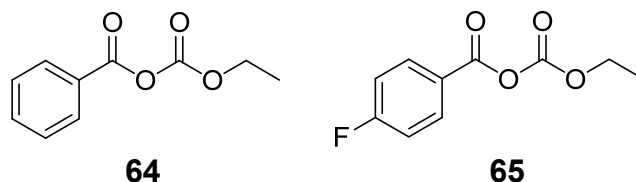
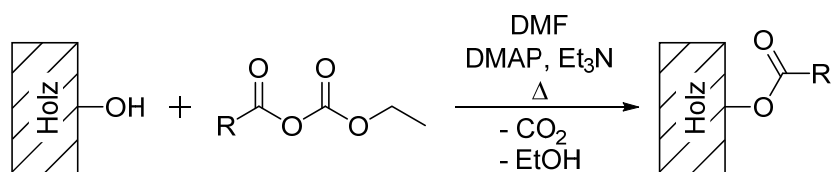


Abbildung 3.13 – Chlorameisensäureethylester-aktivierte Benzoesäure-Derivate.

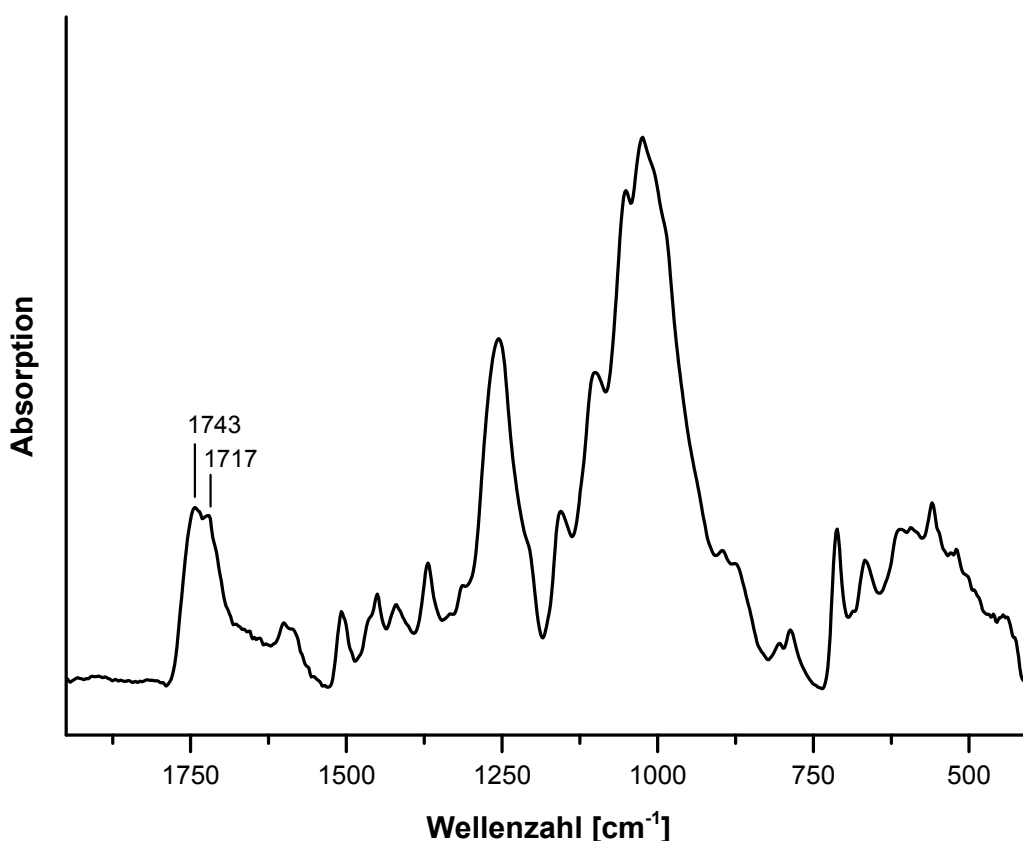
Vor der Zugabe der aktivierten Carbonsäuren wurden die Holzproben grundsätzlich der bereits beschriebenen Quellzeit von zwei Stunden ausgesetzt. Danach erfolgte die Zugabe der aktivierten Komponenten im Stickstoffgegenstrom. Im Anschluss wurde die Temperatur auf  $70$  oder  $120\text{ °C}$  eingeregelt. Ab dem Moment der Zugabe der aktivierten Säure war eine Gasentwicklung an der Oberfläche des Holzes zu beobachten. Diese war durch die stattfindende Reaktion zu erwarten (s. Schema 3.12). Die sichtbare Entwicklung von

Kohlenstoffdioxid war jedoch in allen Fällen schnell beendet. Die längste beobachtete Zeit betrug etwa 3 h.



**Schema 3.12** – Reaktion der Kohlensäure-Derivate **64** und **65** mit Holz.

Die erhaltenen Modifizierungsgrade waren durchweg sehr gering. Der größte Wert von 3.4% Gewichtszunahme (QCO: 0.33 mmol/g) konnte bei 120 °C mit **64** erhalten werden. Bei 70 °C Reaktionstemperatur wurde weder für **64** noch für **65** eine Gewichtszunahme erzielt. Allerdings zeigten die ATR-IR-Spektren sehr deutliche Carbonyl-Signale, so dass davon ausgegangen werden muss, dass die Eindringtiefe der vorliegenden aktivierten Benzoesäure-Derivate sehr gering war.



**Abbildung 3.14** – ATR-IR-Spektrum von mit **64** modifiziertem Kiefernholz.

Das eigentliche Problem dieser Aktivierung bestand jedoch in einer anderen Tatsache: Neben dem Aryl-tragenden Carbonyl-Kohlenstoffatom reagierte auch das zweite Carbonyl-Kohlenstoffatom des Moleküls. Den Intensitäten im ATR-IR-Spektrum nach war das Verhältnis auf

etwa 1:1 festgelegt (s. Abbildung 3.14). Das Spektrum zeigt deutlich zwei Carbonyl-Banden. Die eine bei  $1717 - 1720\text{ cm}^{-1}$  gehört zum erwarteten Reaktionsprodukt. Die zweite bei etwa  $1743\text{ cm}^{-1}$  hingegen konnte bisher nie am Holz beobachtet werden, sofern eine Modifizierung mit **39** erfolgte. Eine Modifizierung direkt mit Chlorameisensäureethylester zeigte hingegen einen Wert von etwa  $1740\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[73]</sup> Dies bestätigte den Verdacht, dass beide Carbonyl-Kohlenstoffatome ähnlich reaktiv waren.

Weiterhin wurden die Ladungen an den betreffenden Carbonyl-Kohlenstoffatomen berechnet. Die Ergebnisse finden sich in nachfolgender Abbildung 3.15. Zu sehen ist, dass der Aryl-tragende Kohlenstoff jeweils der weniger stark positiv geladene ist. Dies muss als Hinweis darauf gesehen werden, dass neben der in Schema 3.12 dargestellten Reaktion auch die in Schema 3.13 dargestellte ablief.

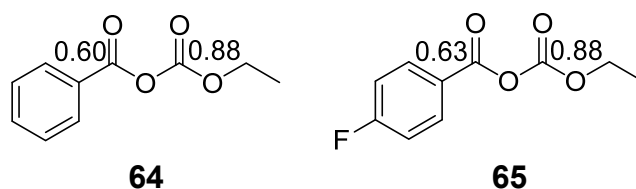
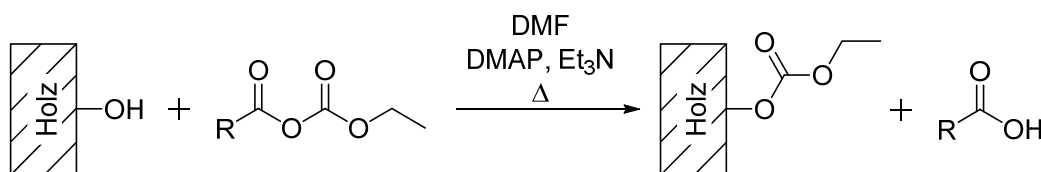


Abbildung 3.15 – Berechnete Ladungen an den Carbonyl-Kohlenstoffatomen von **64** und **65**.



Schema 3.13 – Unerwünschte Nebenreaktion der alternativ aktivierten Benzoesäure-Derivate **64** und **65** bei der Reaktion mit Kiefernholz.

Da die erhaltenen aktivierten Carbonsäuren unspezifisch mit beiden Carbonyl-Kohlenstoffatomen eine Reaktion eingingen, war abschließend festzustellen, dass diese Form der Aktivierung trotz ihrer vorteilhaften und leicht zu entfernenden Nebenprodukte, Ethanol und Kohlenstoffdioxid, nicht für die gewünschten Reaktionen verwendet werden konnte.

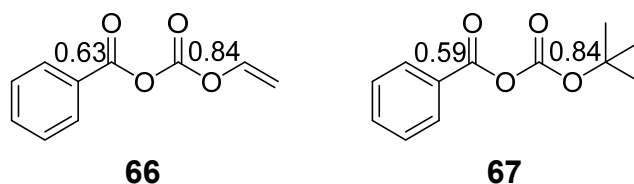


Abbildung 3.16 – Berechnete Ladungen an den Carbonyl-Kohlenstoffatomen im Falle von Vinyl- bzw. *tert*-Butyl-Substitution.

Auch eine Variation des Ethyl-Substituenten führt nach durchgeführten Rechnungen nicht zu einer nennenswerten Veränderung der elektronischen Eigenschaften. In Abbildung 3.16 sind die berechneten Ladungen der Carbonyl-Kohlenstoffatome für den Fall eines Vinyl- und *tert*-Butyl-Rests gezeigt. Da keine großen Veränderungen der Ladungen zu beobachten sind, ist nicht davon auszugehen, dass die leicht veränderte elektronische Struktur zu einer gravierenden Änderung bei den Reaktivitäten führen würde. Denkbar ist jedoch, dass die *tert*-Butyl-Gruppe durch ihre sterischen Eigenschaften eine gewisse Steuerung der Reaktivität ermöglicht.

## 4 Untersuchungen mittels ATR-IR-Spektroskopie

Die ATR-IR-spektroskopische Untersuchung modifizierter Holzproben stellte wie bereits einleitend in Kap. 1.4.3 erwähnt eine der wichtigsten Methoden dar, um schnell und einfach vergleichsweise umfangreiche strukturelle Informationen zu erhalten. Auch in dieser Arbeit diente diese Form der Spektroskopie der maßgeblichen Charakterisierung der erhaltenen Holzproben. Neben der reinen Information, ob überhaupt eine Modifizierung stattgefunden hat, konnten die neu eingebrachten Funktionalitäten im Regelfall anhand mindestens einer charakteristischen Bande identifiziert werden.

Die Information über eine mögliche Modifizierung konnte im vorliegenden Falle stets problemlos über die Carbonylbande erhalten werden. Sobald das Holz eine Modifizierung erfuhr – und sei es nur auf der Oberfläche – stieg die Intensität dieses Signals stark an. Dies offenbart auch gleichzeitig den größten Nachteil dieses Vorgehens: Die eingesetzte ATR-IR-Spektroskopie beruht auf einem Kristall (hier: ein Diamant), auf dessen Oberfläche die Probe fest angedrückt wird. Die Infrarot-Strahlung wird in einem totalreflektierenden Winkel in den Kristall geleitet und an der Oberfläche des Kristalls reflektiert. Im Verlauf der Reflexion tritt jedoch eine sog. evaneszente Welle aus der Oberfläche heraus und kann mit dem aufliegenden Probenmaterial wechselwirken. Unter optimalen Bedingungen sind Messungen bis zu einer Entfernung einer Wellenlänge von der Oberfläche entfernt möglich. In der Praxis werden allerdings nur wenige zehn Nanometer Abstand von der Kristalloberfläche erreicht. Aus diesem Grund erhält man durch die ATR-IR-Spektroskopie auch immer nur ein Bild der Oberfläche. Hinweise auf die Eigenschaften im Innern der Probe können nicht erhalten werden.

Im Folgenden werden die verschiedenen IR-Spektren vorwiegend qualitativ diskutiert. In der vorangegangenen Diplomarbeit wurden Versuche einer quantitativen Untersuchung unternommen.<sup>[60]</sup> Diese folgten den bereits angesprochenen Vorgaben von HINTERSTOISSER.<sup>[48]</sup> Die erhaltenen Resultate zeigten jedoch deutlich, dass eine qualitative Auswertung von ATR-IR-Spektren nur dann sinnvoll erfolgen konnte, wenn ein Vergleich mit identisch modifizierten Hölzern stattfand. Da in dieser Arbeit viele verschiedene Modifizierungsreagenzien eingesetzt wurden, war ein quantitativer Ansatz wenig sinnvoll. Eine Ausnahme bestand in der Untersuchung der Eindringtiefe, die in Kap. 4.2 beschrieben wird.

## 4.1 Qualitative Betrachtung der erhaltenen ATR-IR-Spektren

Die Spektren der mit **35** – **48** modifizierten Hölzer werden aus Gründen der Übersichtlichkeit in vier Blöcken diskutiert. Im Anschluss folgen die durch die alternativ aktivierten Carbonsäuren sowie die durch Dicarbonsäuren und Farbstoffe erhaltenen Spektren.

Zur Beurteilung der Modifizierung sind drei Bereiche im IR-Spektrum von besonderem Interesse. In den folgenden Spektren wird mit **A** der Carbonylbereich gekennzeichnet. In diesem entstanden durch die Modifizierungen Banden einer charakteristischen Lage. Übliche Werte liegen bei etwas über  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Der Bereich **B** kennzeichnet einen Bereich um  $1250\text{ cm}^{-1}$ . Dieser zeigt die symmetrische Streckschwingung der neu aufgebauten Ester-Gruppe. Die Deformationsschwingung der eingeführten Aromaten wird um einen Wert von  $700 - 800\text{ cm}^{-1}$  erwartet. Die zugehörige Markierung ist **C**.

Die charakteristischen Werte zu jeder Probe werden in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Auf Besonderheiten der jeweiligen Spektren wird im Folgenden einzeln eingegangen.

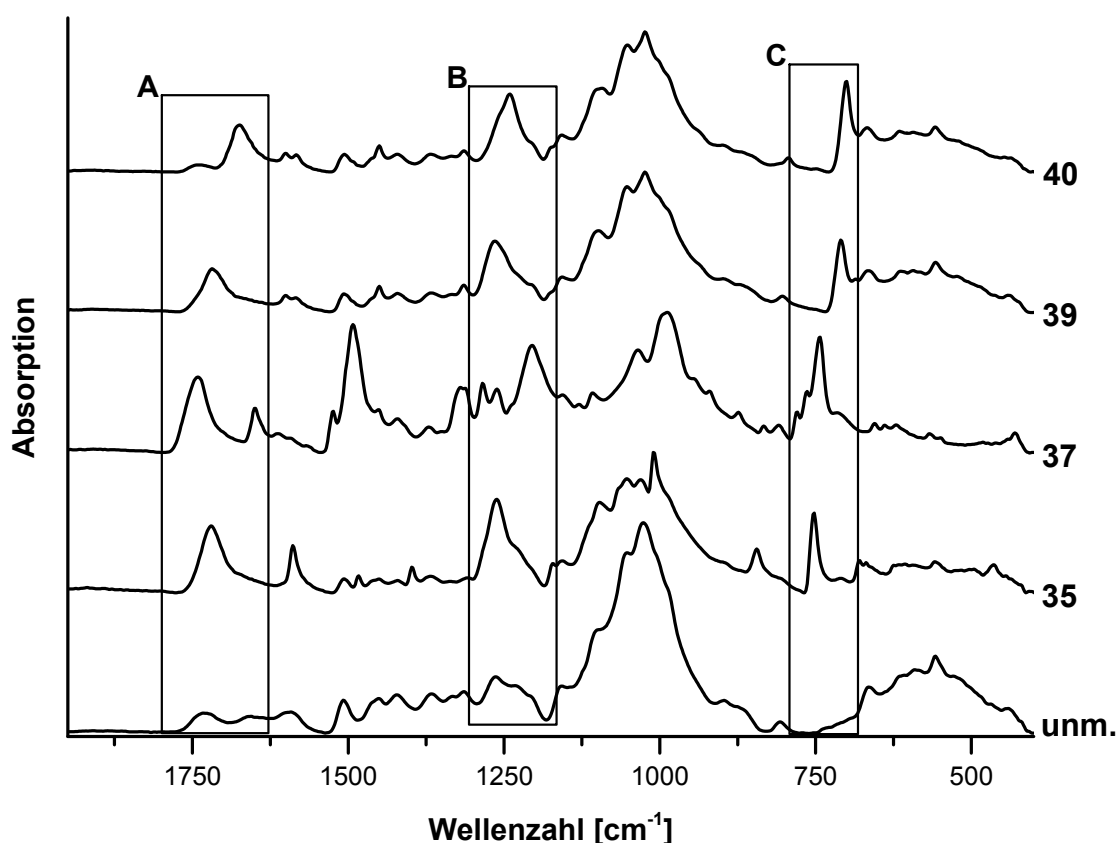


Abbildung 4.1 – ATR-IR-Spektren von modifizierten Holzproben. Modifizierungsreagenzien: **35**, **37**, **39** und **40**.

Mit **35** modifizierte Holzproben zeigten die Carbonylschwingung bei  $1719\text{ cm}^{-1}$ . Die symmetrische Streckschwingung der Ester-Funktion trat bei  $1262\text{ cm}^{-1}$  auf. Ebenfalls sehr

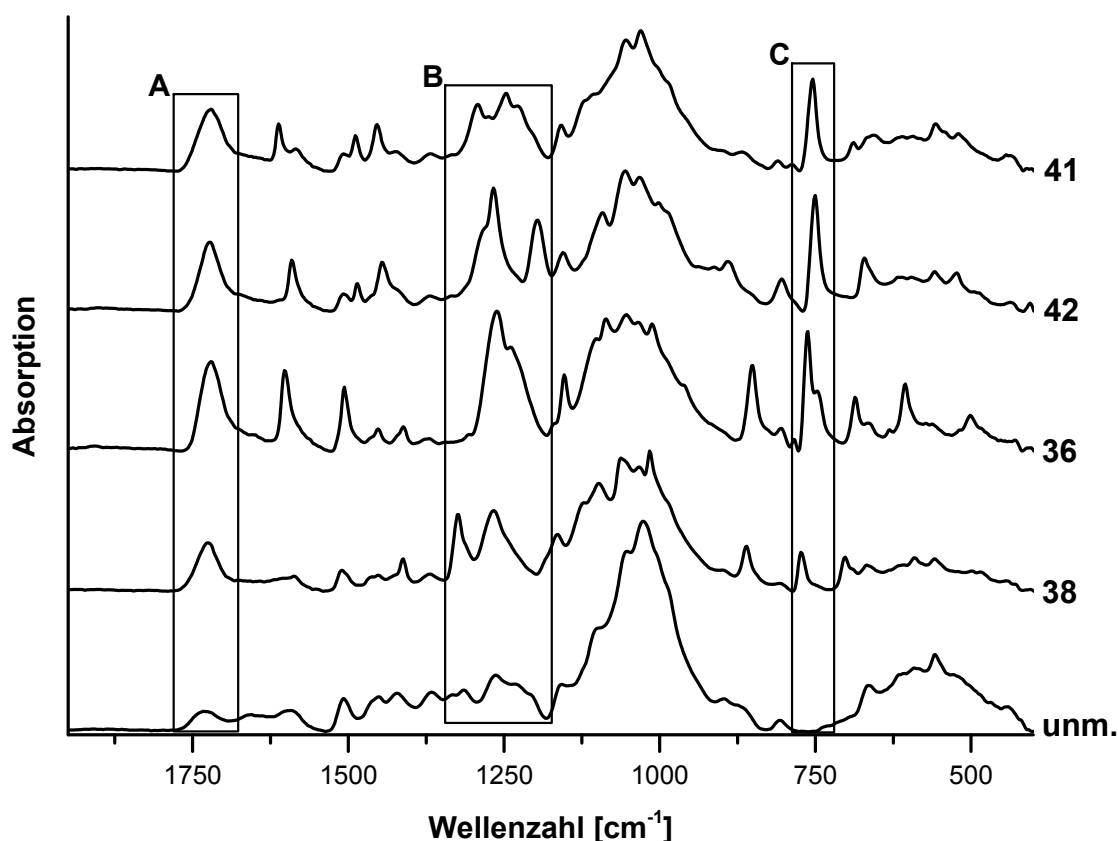
scharf konnte die Deformation des Aromaten bei  $753\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Auffällig war darüber hinaus eine Bande bei  $1589\text{ cm}^{-1}$ , die durch eine Streckschwingung der eingeführten Aromaten hervorgerufen wurde.

Die Modifizierung mit **37** führte durch den starken Elektronenzug zu einer deutlichen Verschiebung der Carbonylschwingung auf  $1741\text{ cm}^{-1}$ . Die Schwingung der Ester-Gruppe war hingegen mit  $1205\text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Werten verschoben. Die bei  $743\text{ cm}^{-1}$  zu findende Deformationsschwingung des Aromaten war hingegen sehr ähnlich zum zuvor diskutierten Spektrum. Weiterhin trat bei  $1492\text{ cm}^{-1}$  eine Streckschwingung von C-C-Doppelbindungen auf.

Der Einsatz von **39** für eine Holzmodifizierung führte zu einem sehr überschaubaren Spektrum, das im Wesentlichen durch die Abwesenheit von Heteroatomen im Aromaten zu erklären war. Die Carbonylschwingung lag bei  $1718\text{ cm}^{-1}$ . Die Streckschwingung der Ester-Funktionalität war bei  $1265\text{ cm}^{-1}$  aufzufinden. Die Deformationsschwingung des Aromaten trat sehr scharf bei  $709\text{ cm}^{-1}$  auf. Weitere deutlich hervortretende Banden waren nicht zu beobachten.

Veränderte man nun das Modifizierungsreagenz von **39** zu **40**, so stellte man fest, dass sich das Signal der Carbonylbande ( $1674\text{ cm}^{-1}$ ) und das der Ester-Gruppierung ( $1241\text{ cm}^{-1}$ ) signifikant verschoben. Dies begründete sich im Isotopeneffekt des eingesetzten  $^{13}\text{C}$ -Isotops an der Position des Carbonyl-Kohlenstoffatoms. Die Deformationsschwingung des Aromaten erfuhr nur eine leichte Verschiebung auf  $701\text{ cm}^{-1}$ . Bis auf die erwarteten Signalverschiebungen ähnelte das erhaltene Spektrum dem vorgenannten stark.





**Abbildung 4.2** – ATR-IR-Spektren von modifizierten Holzproben. Modifizierungsreagenzien: **38**, **36**, **42** und **41**.

Abbildung 4.2 fasst die Fluor-monosubstituierten Modifizierungsreagenzien **36**, **38**, **41** und **42** zusammen. Die Trifluormethyl-Gruppe in **38** wird ebenfalls wie ein direkter Fluorsubstituent behandelt, da die elektronischen Eigenschaften sehr ähnlich sind. Modifizierte man Kiefernholz mit **38**, so erhielt man im ATR-IR-Spektrum bei  $1725\text{ cm}^{-1}$  die zugehörige Carbonylbande. Die symmetrische Schwingung der Ester-Gruppe lag bei  $1267\text{ cm}^{-1}$  und die Deformationsschwingung des Aromaten bei  $773\text{ cm}^{-1}$ . Weiter fielen im Spektrum scharfe Banden bei  $1324$ ,  $861$  und  $702\text{ cm}^{-1}$  auf. Diese waren alle der Trifluormethyl-Gruppe zuzuordnen, jedoch war eine präzise Zuordnung zu einzelnen Schwingungen auch mit unterstützenden DFT-Rechnungen nur schwer möglich.

Der Vergleich mit Holz, welches mit **36** modifiziert wurde, zeigte deutlich, wie sehr sich Verbindung **38** und **36** IR-spektroskopisch ähneln. So lag die Carbonylbande dann bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  und die symmetrische Esterschwingung bei  $1261\text{ cm}^{-1}$ . Die ebenfalls sehr ähnliche Deformationsschwingung des Aromaten war auf  $762\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Dieses Spektrum zeigte weitere Signale bei  $1602$ ,  $1507$ ,  $851$ ,  $686$  und  $606\text{ cm}^{-1}$ , die offensichtlich durch den 4-Fluor-Substituenten hervorgerufen wurden, aber ebenfalls nicht eindeutig zugeordnet werden konnten.

Auch ein Wechsel des Fluoratoms in Position 3 am Aromaten brachte nur geringe Änderungen mit sich, wie bei der Modifizierung durch **42** festzustellen war. Die Carbonylschwingung ( $1722\text{ cm}^{-1}$ ) und die symmetrische Esterschwingung ( $1267\text{ cm}^{-1}$ ) verschoben sich nur leicht. Lediglich die Deformationsschwingung des Aromaten erfuhr eine deutliche Änderung auf  $750\text{ cm}^{-1}$ . Zusätzliche deutliche Signale lagen bei  $1591$ ,  $1446$ ,  $1196$  und  $671\text{ cm}^{-1}$ , die jedoch auch hier nicht eindeutig Schwingungen zugeordnet werden konnten.

Die formale Verschiebung des Fluoratoms um eine weitere Position auf die *ortho*-Position führte zu weiteren kleinen Änderungen. Die Modifizierung mit **41** führte zu einer geringen Verschiebung der Carbonylbande auf  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Die Schwingungsbande der Estergruppe wurde deutlich auf  $1267\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Die Deformationsschwingung des Aromaten hingegen erfuhr nur eine leichte Verschiebung auf  $754\text{ cm}^{-1}$ .



Abbildung 4.3 – ATR-IR-Spektren von modifizierten Holzproben. Modifizierungsreagenzien: **43**, **47** und **48**.

In Abbildung 4.3 sind die Modifizierungen mit den symmetrisch difluorierten Arylresten zusammengefasst. Auch hier wird die Trifluormethyl-Gruppe erneut wie ein einzelnes Fluoratom behandelt. Die Besetzung beider *ortho*-Positionen am Phenylring führte zu Verbindung **43**. Modifizierung mit dieser führte zu einer Carbonylbande bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  und einer symmetrischen Esterschwingung bei  $1259\text{ cm}^{-1}$ . Während diese beiden Schwingungen

im selben Bereich wie die vorgenannten lagen, verschob sich die Deformationsschwingung des Aromaten deutlich auf  $799\text{ cm}^{-1}$ . Bei  $1624$  und  $1469\text{ cm}^{-1}$  tauchten weitere, nicht eindeutig zuzuordnende Signale im Spektrum auf. Grundsätzlich fiel auf, dass die Signale eher schwach sind, was auf die geringen Anbindungsraten zurückzuführen war.

Die Verwendung von **47** (beide *meta*-Positionen mit Fluor besetzt) führte nur zu einer leichten Änderung der Carbonyl-Schwingung ( $1729\text{ cm}^{-1}$ ). Die Deformationsschwingung des Aromaten ( $761\text{ cm}^{-1}$ ) und die symmetrische Esterschwingung ( $1210\text{ cm}^{-1}$ ) änderten sich hingegen deutlich. Die Signale bei  $1596$ ,  $1445$  und  $1325\text{ cm}^{-1}$  konnten erneut nicht eindeutig zugeordnet werden.

Wider Erwarten änderten sich die Bandenlagen recht deutlich, wenn **48** (beide *meta*-Positionen mit Trifluormethyl-Gruppen besetzt) als Modifizierungsreagenz eingesetzt wurde. Die Carbonylbande war bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  aufzufinden. Die Esterschwingung lag bei  $1210\text{ cm}^{-1}$  und die Deformationsschwingung des Aromaten tauchte bei  $766\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum auf. Neben den genannten gab es aber noch ungeklärte Banden bei  $1279$ ,  $1131$ ,  $699$ ,  $681\text{ cm}^{-1}$ .

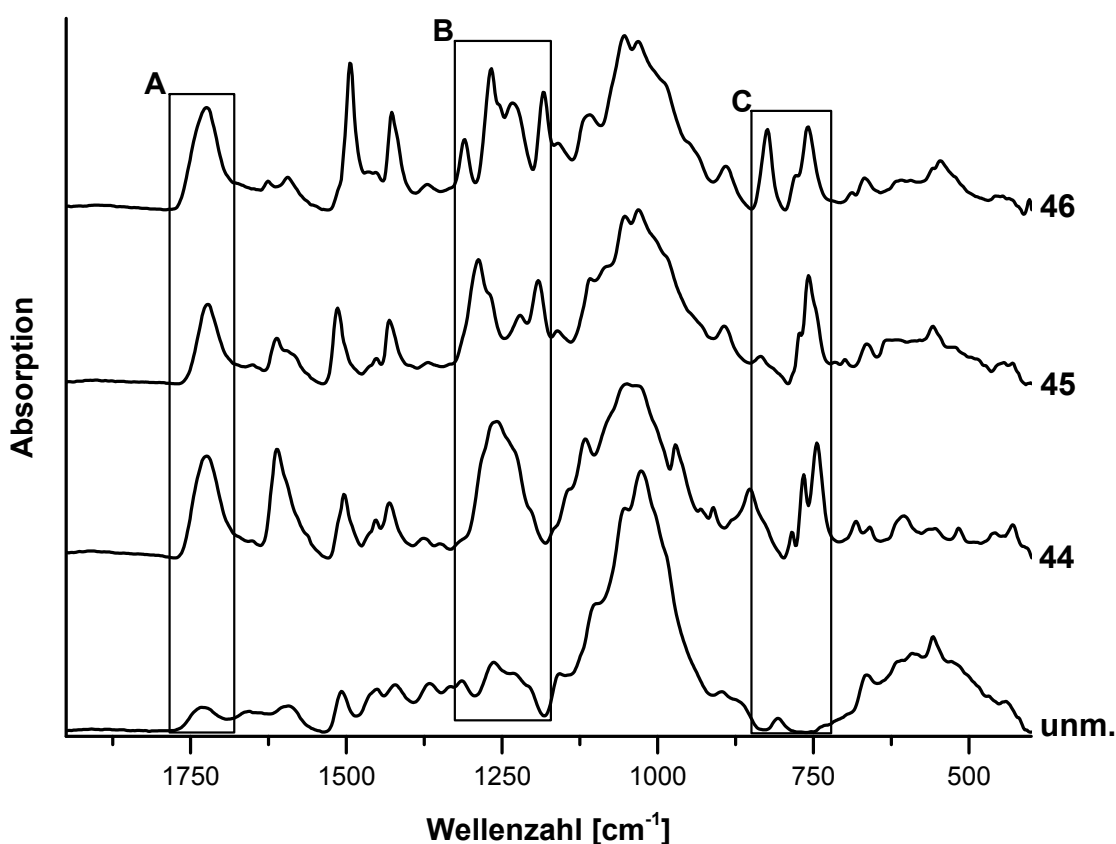


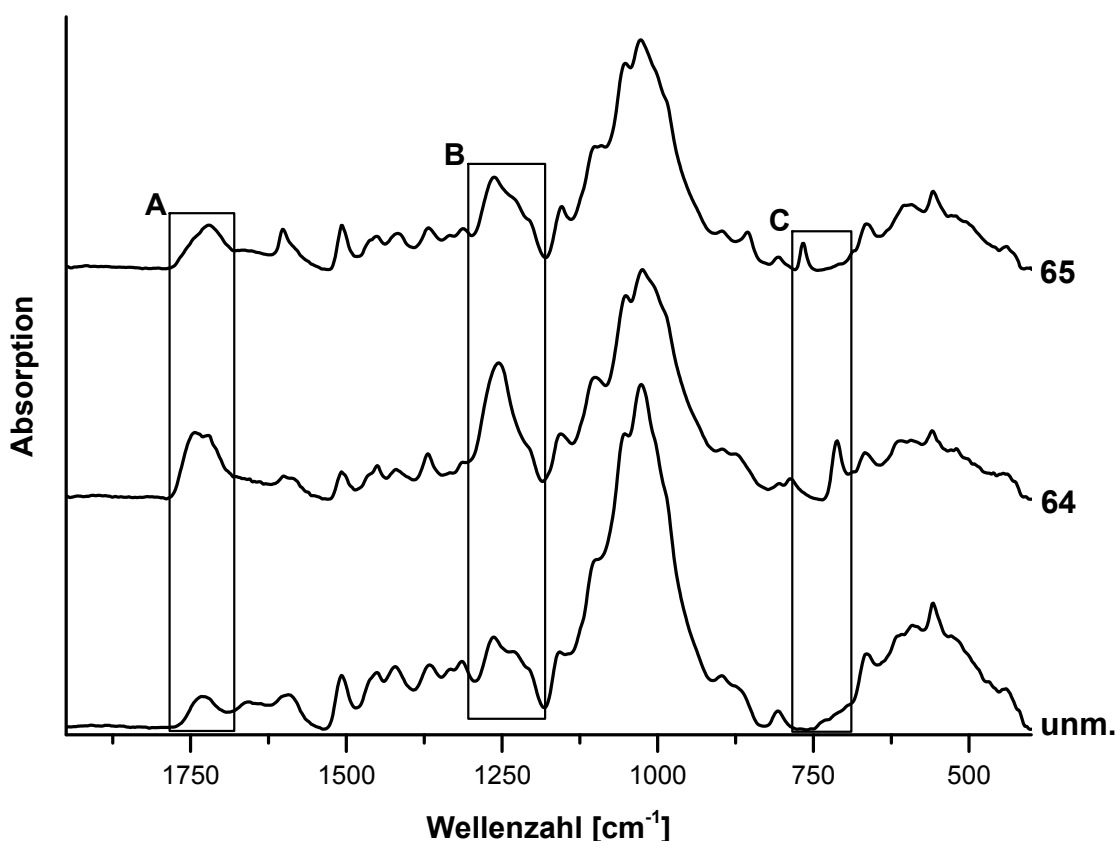
Abbildung 4.4 – ATR-IR-Spektren von modifizierten Holzproben. Modifizierungsreagenzien: **44**, **45** und **46**.

Die ATR-IR-Spektren der Holzproben, die durch unsymmetrisch substituierte Benzoesäurederivate modifiziert wurden, sind in Abbildung 4.4 zusammengefasst. Alle Verbindungen wiesen zwei Fluoratome in verschiedenen Anordnungen am Phenylring auf.

Die Modifizierung mit **44** (eine *ortho*- und eine *para*-Position besetzt) führte dann zu einem IR-Spektrum, das eine intensive Carbonylbande bei  $1724\text{ cm}^{-1}$  zeigte. Die bei  $1258\text{ cm}^{-1}$  auftretende symmetrische Esterschwingung war stark verbreitert. Ebenso wies die bei  $744\text{ cm}^{-1}$  liegende Deformationsschwingung der Aromaten eine weitere Spitze bei leicht höheren Wellenzahlen auf. Weitere deutliche Signale lagen bei 1612, 1504, 1431 und  $852\text{ cm}^{-1}$ .

Der Einsatz von **45** (eine *meta*- und eine *para*-Position besetzt) führte zu einer leichten Verschiebung der Carbonylbande auf  $1722\text{ cm}^{-1}$ . Die Bande der Esterschwingung wurde auf  $1288\text{ cm}^{-1}$  und die der Deformationsschwingung der Aromaten auf  $758\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Weitere charakteristische Signale lagen bei 1514, 1431 und  $1192\text{ cm}^{-1}$ .

Wurde Holz mit **46** (Fluor in Position 2 und 5) modifiziert, so wurde das Signal der Carbonylschwingung ( $1724\text{ cm}^{-1}$ ) kaum verschoben. Das Signal der symmetrischen Esterschwingung wurde auf  $1267\text{ cm}^{-1}$  und das der aromatischen Deformationsschwingung auf  $759\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Zusätzlich traten jedoch auch starke Signale bei 1494, 1427, 1183 und  $824\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Signale der Esterschwingung und der aromatischen Deformationsschwingung wiesen jeweils eine weitere Schulter oder Spitze auf.



**Abbildung 4.5** – ATR-IR-Spektren von modifizierten Holzproben. Modifizierungsreagenzien: **64** und **65**.

Die bereits in Kap. 3.2.2 beschriebenen Problematiken bei der Modifizierung von Holzproben mit **64** und **65** ist in Abbildung 4.5 noch einmal deutlich zu erkennen. Die Modifizierung mit **64** führte zu zwei dicht beieinander liegenden Carbonyl-Signalen bei 1743 und 1721 cm<sup>-1</sup>. Die Lage der Ester-Schwingung (1255 cm<sup>-1</sup>) entsprach nicht der Lage bei Modifizierung mit **39**, die Bande war jedoch auch stark verbreitert. Die Deformationsschwingung des Aromaten war mit 712 cm<sup>-1</sup> nahezu unverändert.

Auch die Verwendung von **65** führte nur zu einem unbefriedigenden Spektrum. Wenngleich die Carbonylbande bei 1721 cm<sup>-1</sup> auch keine Doppelspitze aufwies, so war diese dennoch stark in Richtung höherer Wellenzahlen verbreitert. Die Werte der Ester-Schwingung (1263 cm<sup>-1</sup>) und Deformationsschwingung der Aromaten (767 cm<sup>-1</sup>) war nahezu unverändert im Vergleich zur Modifizierung mit **36**.

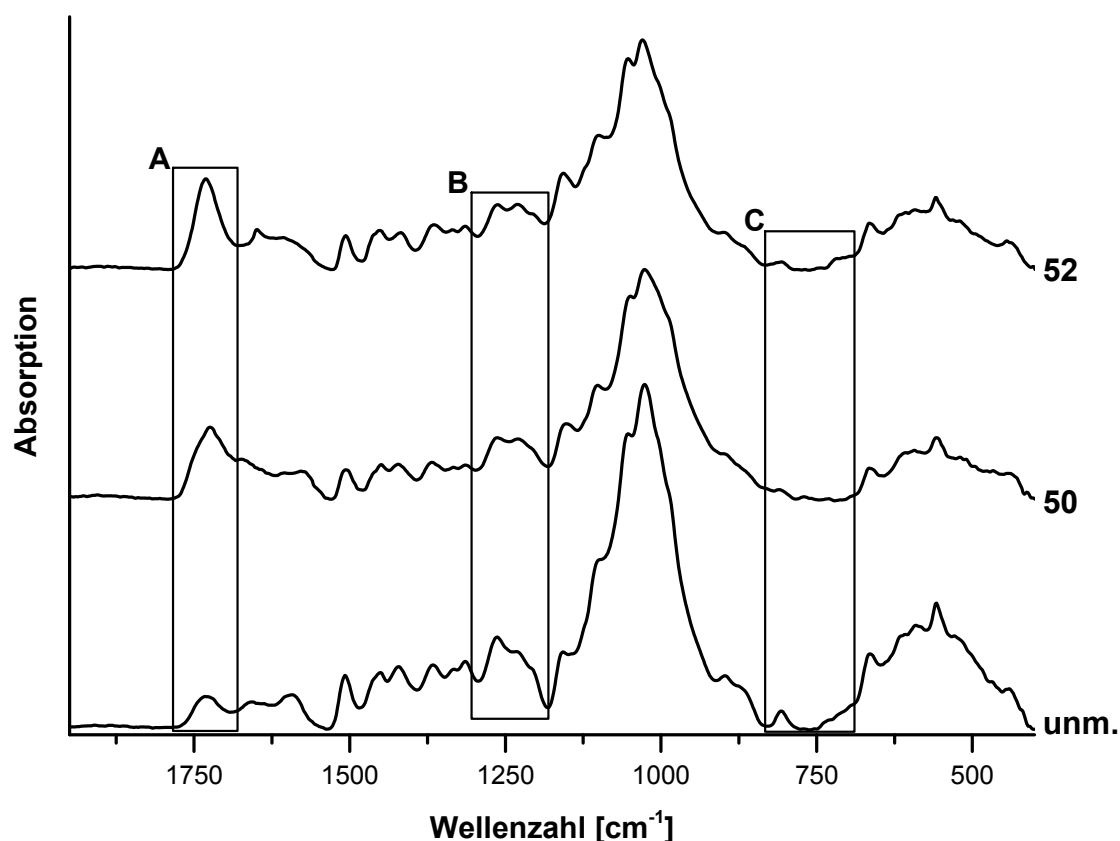


Abbildung 4.6 – ATR-IR-Spektren von modifizierten Holzproben. Modifizierungsreagenzien: **50** und **52**.

Die erfolgreich angebondenen Dicarbonsäuren **50** und **52** führten zu den in Abbildung 4.6 gezeigten Spektren. Die mit **50** durchgeführten Modifizierungen ergaben ein deutlich verbreitertes Carbonyl-Signal mit einer Spitze bei  $1724\text{ cm}^{-1}$ . Der typische Bereich für symmetrische Esterschwingungen wurde durch ein Signal mit Doppelspitze ( $1263$  und  $1230\text{ cm}^{-1}$ ) eingenommen. Im Bereich der aromatischen Deformationsschwingung war, wie für eine aliphatische Verbindung zu erwarten, kein Signal zu finden.

Die Verwendung von **52** führte zwar zu einer scharfen Carbonylbande ( $1731\text{ cm}^{-1}$ ) aber ebenfalls zu einem Signal mit Doppelspitze für die symmetrischen Esterschwingungen ( $1262$  und  $1230\text{ cm}^{-1}$ ). Für die aromatischen Deformationsschwingungen waren ebenfalls keine Signale zu erwarten und zu finden.

Auffällig an diesen Spektren war, dass sie im Bereich der Esterschwingungen bei exakt identischen Werten lagen. Dies kann neben der Tatsache, dass zwei Signale auftauchten als Hinweis gesehen werden, dass eine Quervernetzung nicht stattgefunden hat.

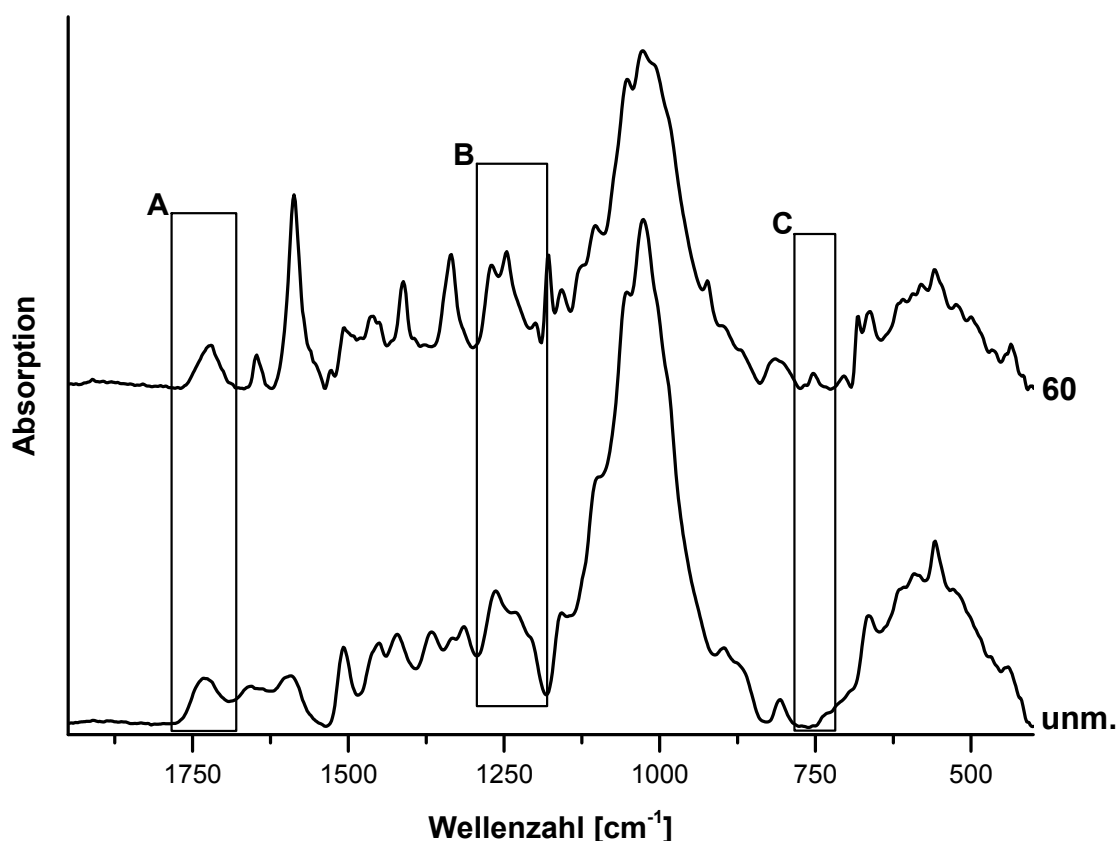
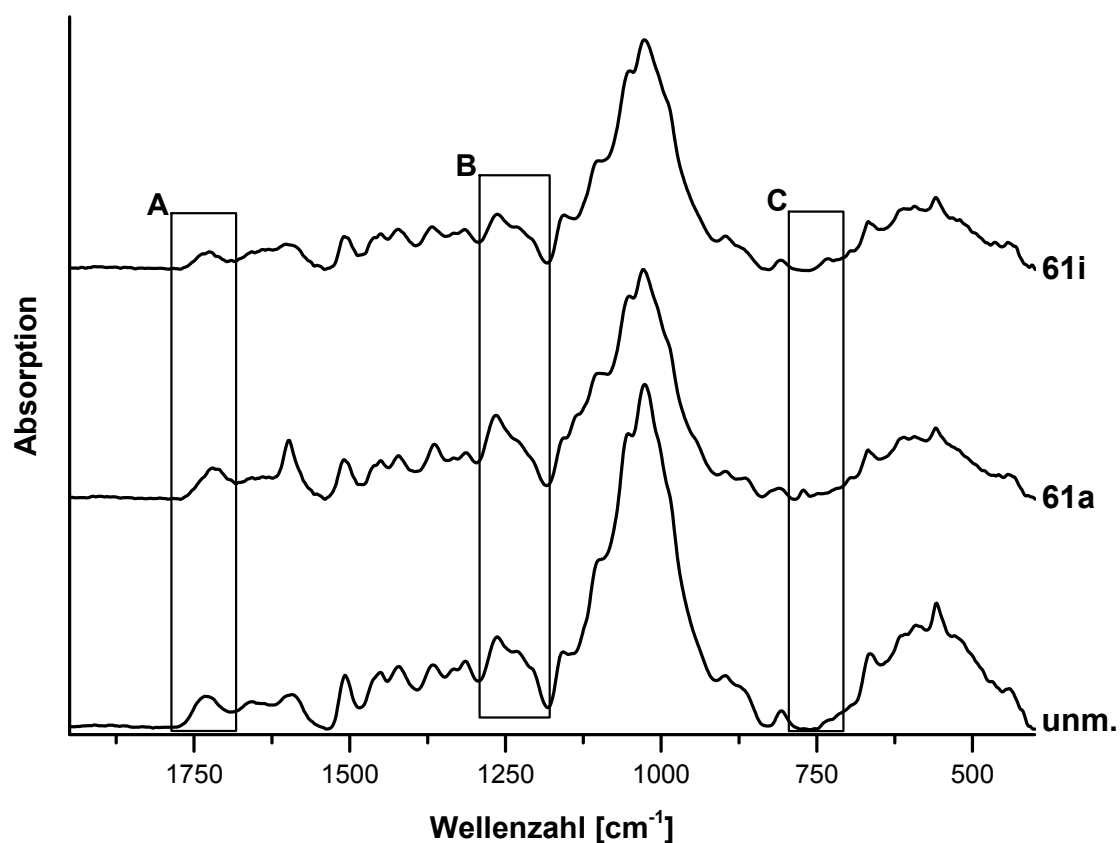


Abbildung 4.7 – ATR-IR-Spektrum von mit **60** modifizierter Holzprobe.

Die Modifizierung mit dem Derivat **60** des Rhodamin B führte durch das deutlich komplexere Molekül auch zu einem vielfältigeren Spektrum. Die Lage der Carbonylbande ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) entsprach den Erwartungen für einen aromatischen Ester. Auch die Lage der symmetrischen Esterschwingung ( $1246\text{ cm}^{-1}$ ) passte ebenso zu den Erwartungen wie die Deformationsschwingung der Aromaten ( $753\text{ cm}^{-1}$ ). Zusätzlich tauchten im Spektrum jedoch Signale bei  $1587$ ,  $1412$ ,  $1335$  und  $1270\text{ cm}^{-1}$  auf, die nicht ohne weiteres einzelnen Schwingungen zugeordnet werden konnten. Rechnungen deuteten darauf hin, dass die Schwingung bei  $1587\text{ cm}^{-1}$  eine Kombinationsschwingung der drei anellierten Ringe war.



**Abbildung 4.8** – ATR-IR-Spektren von mit **61** modifizierter Holzprobe (Außenbereich unten, Innenbereich oben).

Im Vergleich ergab das Methylrot-Derivat **61** ein deutlich einfacheres Spektrum. Die Carbonylbande lag mit  $1720\text{ cm}^{-1}$  im Bereich der Erwartungen. Gleiches galt für die symmetrische Esterschwingung ( $1265\text{ cm}^{-1}$ ) und die aromatische Deformationsschwingung ( $772\text{ cm}^{-1}$ ). Auch wenn die optische Betrachtung der Proben durch das menschliche Auge noch eine Modifizierung im Innern eines halbierten Würfels durch den Farbstoff zeigte, so konnte sie im ATR-IR-Spektrum (Abbildung 4.8 oben) nicht mehr eindeutig erkannt werden.



Tabelle 4.1 – Charakteristische Bandenlagen in den ATR-IR-Spektren modifizierter Hölzer.

Mod.-Reagenz	Carbonylschw. [cm <sup>-1</sup> ]	Symm. Esterschw. [cm <sup>-1</sup> ]	Deformation Aromat [cm <sup>-1</sup> ]
unmod.	1733	-	-
35	1719	1262	753
36	1720	1261	762
37	1741	1205	743
38	1725	1267	773
39	1718	1265	709
40	1674	1241	701
41	1720	1247	754
42	1722	1267	750
43	1730	1259	799
44	1724	1258	744
45	1722	1288	758
46	1724	1267	759
47	1729	1210	761
48	1735	1241	766
50	1724	1263 u. 1230	-
52	1731	1262 u. 1230	-
60	1720	1246	753
61	1720	1265	772
64	1743 u. 1721	1255	712
65	1721	1263	767

## 4.2 Untersuchung der Eindringtiefe

Neben den bildgebenden Verfahren (s. Kap. 6.2 und 9.1) wurde auch mittels ATR-IR-Spektroskopie die Eindringtiefe der Modifizierung bestimmt. Da die verwendete ATR-IR-Spektroskopie lediglich eine sehr geringe Eindringtiefe in das Material hat, wurde zu diesem

Zweck ein mit **35** modifizierter Holzwürfel (WPG: 33.0%, QCO: 1.80 mmol/g) in 50  $\mu\text{m}$  dünne Schnitte aufgeschnitten. Da von einer Symmetrie innerhalb des Würfels ausgegangen wurde, wurde nur die erste Hälfte (5 mm) des Würfels entsprechend bearbeitet. Die erhaltenen Schnitte wurden jeweils mittig auf dem Diamanten des ATR-IR-Spektrometers positioniert und vermessen. Durch diese Messmethode war der Verlauf der Modifizierung orthogonal zur Schnittebene zugänglich. Die Schnittebene wurde senkrecht zur Verlaufsrichtung der Fasern gewählt.

Die Auswertung der insgesamt 100 IR-Spektren erfolgte über die Quantifizierung von drei charakteristischen Signalen. Für jede einzelne Probe wurde die Signalintensität der Carbonylbande (Abbildung 4.9 A,  $1719\text{ cm}^{-1}$ ), der Backbone-Schwingungen (Abbildung 4.9 B,  $1010\text{ cm}^{-1}$ ) sowie die der Deformationsschwingung der Aromaten (Abbildung 4.9 C,  $753\text{ cm}^{-1}$ ) bestimmt. Die Schwingungen des Holz-Backbones stellte dabei eine Konstante dar, da in diesem Bereich durch das eingebrachte Material keine Veränderung auftrat.

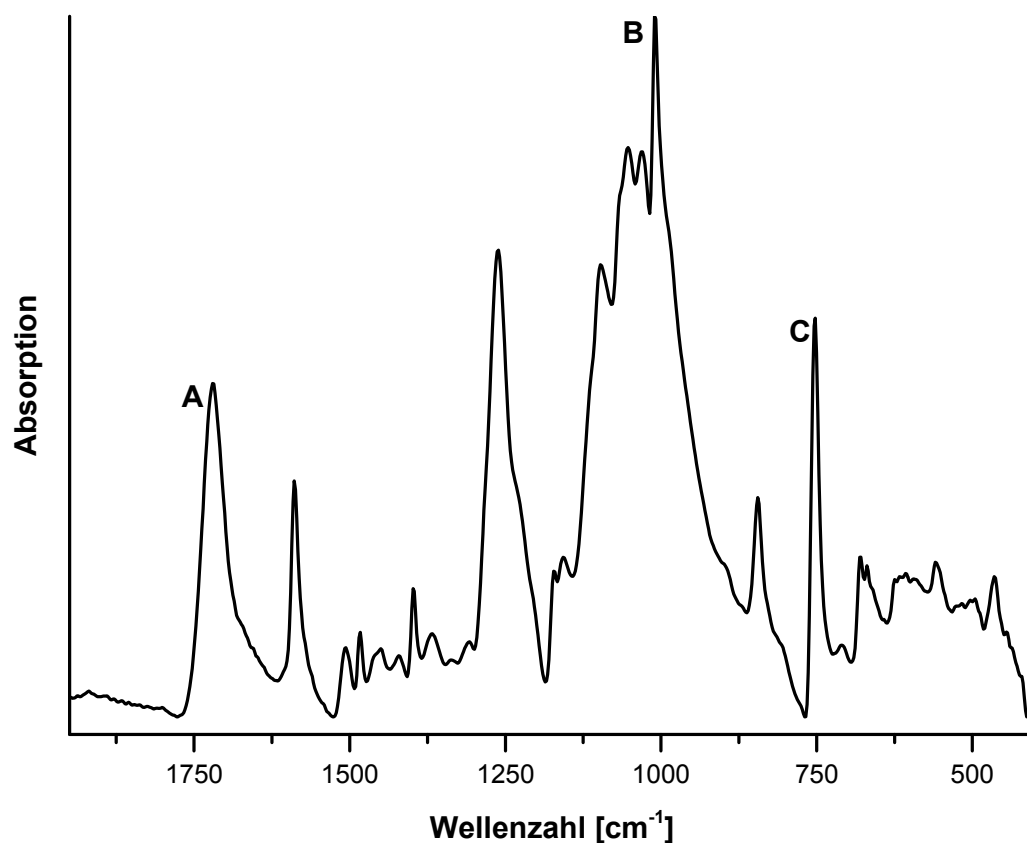
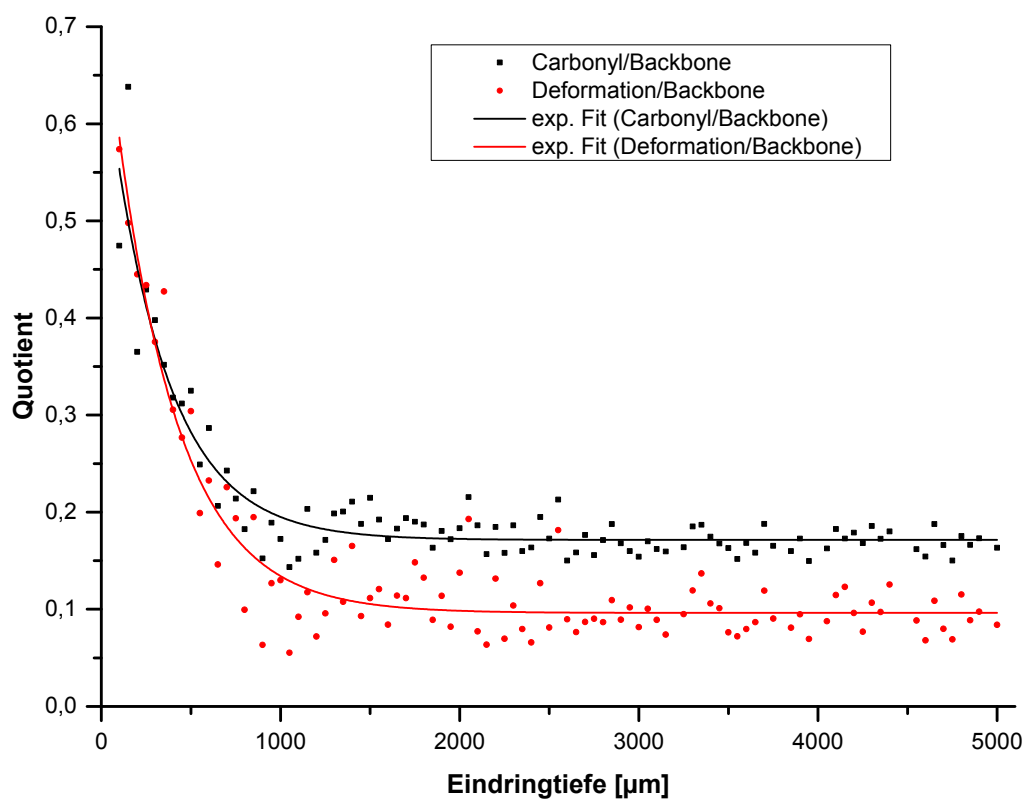


Abbildung 4.9 – ATR-IR-Spektrum von mit **35** modifiziertem Kiefernholz.

Im Anschluss wurde aus den Intensitäten für die Carbonylbande und die Deformationsschwingung jeweils der Quotient mit der Intensität der Backbone-Schwingungen gebildet. Dieser wurde gegen die Position des Schnitts im ursprünglichen Würfel aufgetragen. Die

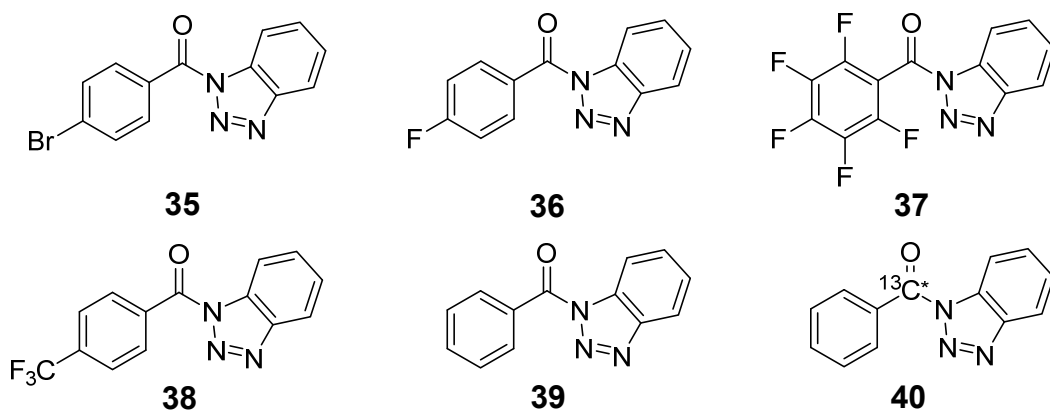
erhaltene Grafik ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Neben den eigentlichen Messpunkten sind auch angepasste Kurven (exponentieller Fit) für die jeweiligen Verläufe dargestellt.

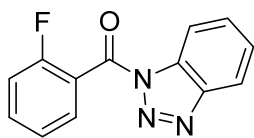
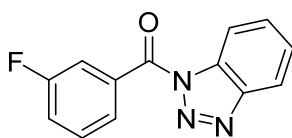
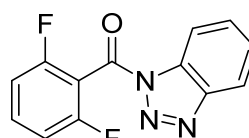
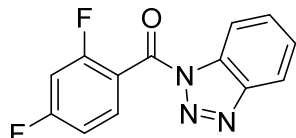
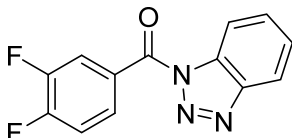
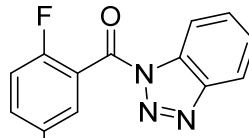
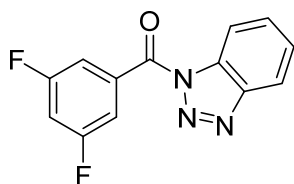
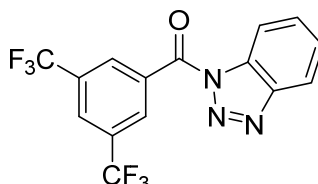
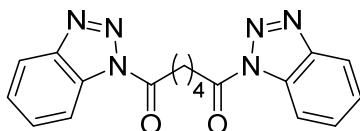
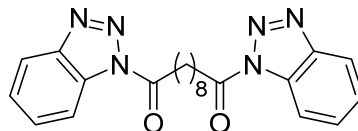
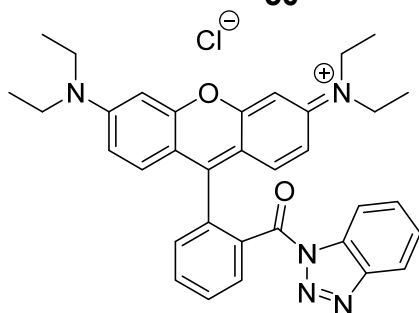
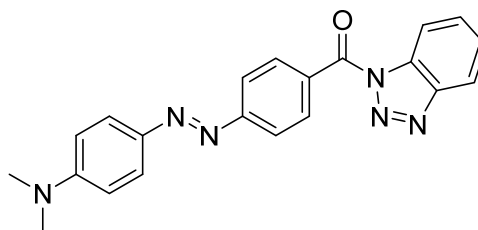
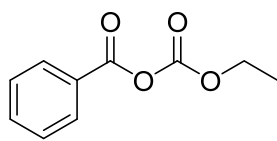
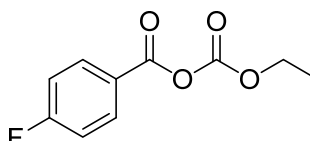


**Abbildung 4.10** – Quotienten der ATR-IR-Signalintensitäten für den modifizierten aufgeschnittenen Holzwürfel.

Die Modifizierung nahm im Bereich bis ca. 1000 µm stark ab. Im Anschluss fielen die Werte stetig bis auf ein niedriges Niveau, verschwanden jedoch nie vollständig. Dies deckte sich auch mit dem aus den Einzelspektren erhaltenen Eindruck. Bis zum letzten Schnitt waren ein deutliches Carbonyl-Signal und eine Bande für die Deformationsschwingung der Aromaten zu erkennen.

#### In diesem Kapitel erwähnte Verbindungen



**41****42****43****44****45****46****47****48****50****52****60****61****64****65**

## 5 UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen

Auch mittels diffus-reflexiver UV/Vis-Spektroskopie wurden verschiedene Holzproben vermessen. Als Standard diente dabei bei allen Messungen ein Spectralon-Standard. Dieser besteht aus gesintertem PTFE und weist einen gleichmäßig hohen Reflexionsgrad auf. Die Messung erfolgte an Holz-Chips, die in die Messvorrichtung eingespannt werden konnten und das vorgesehene Loch der Ulbricht-Kugel vollständig abdeckten. Für extrahiertes aber unmodifiziertes Kiefernholz ergab sich das Spektrum in Abbildung 5.1. Alle weiteren dargestellten Spektren sind Differenzspektren. Es wurde jeweils das Spektrum des unbehandelten Holzes vom Spektrum des behandelten subtrahiert.

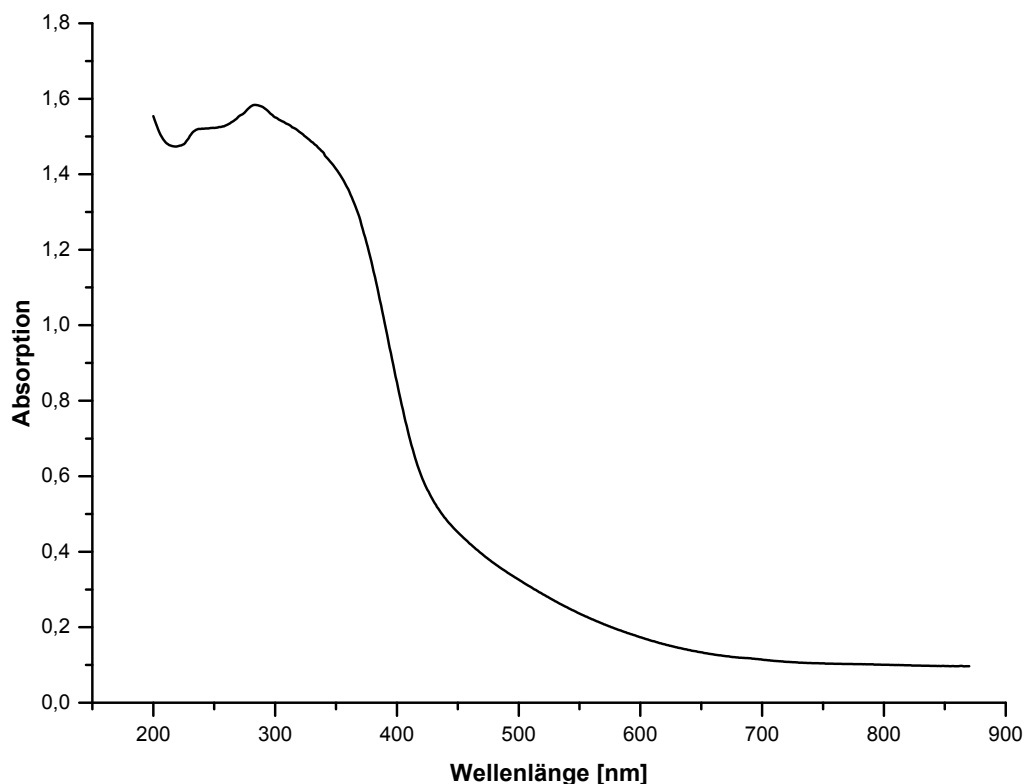
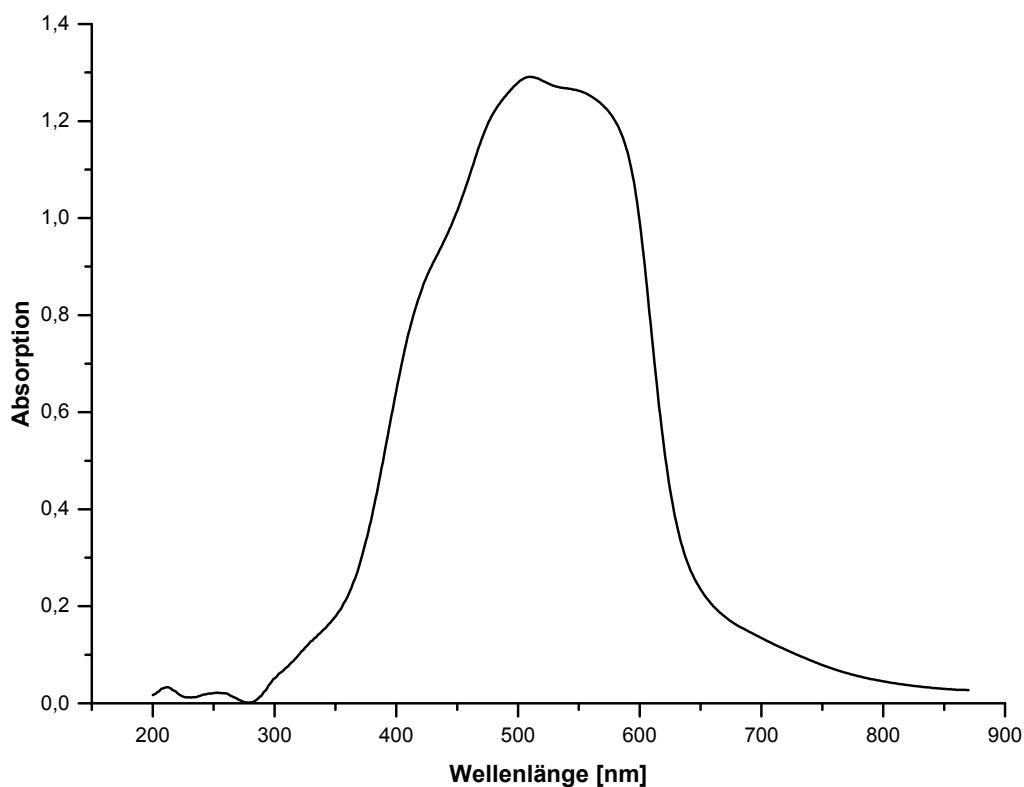


Abbildung 5.1 – UV/Vis-Spektrum von unmodifiziertem Kiefernholz.

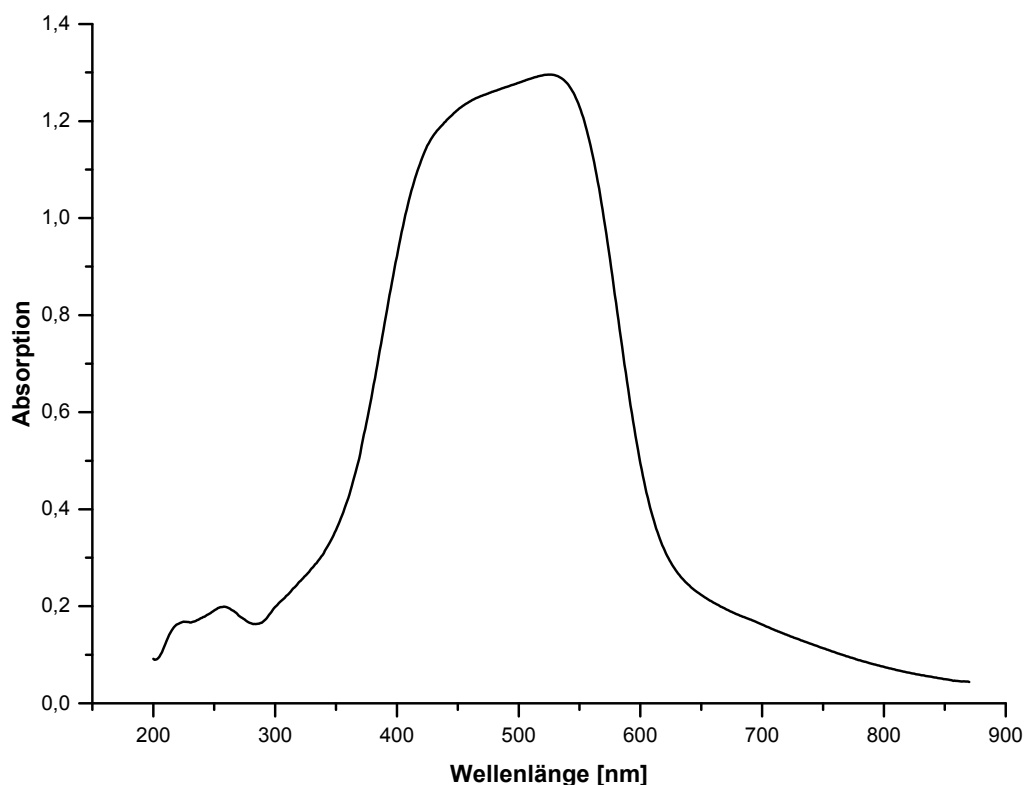
Erwartungsgemäß waren für das unmodifizierte Holz hauptsächlich im nicht sichtbaren UV-Bereich Absorptionen zu beobachten. Diese gehen auf die diversen Aromaten und Kohlenhydrate zurück, die im Material vorliegen. Durch die nur geringe Färbung von Kiefernholz war dementsprechend im sichtbaren Bereich kaum ein Signal festzustellen. Der eher sanfte Anstieg zwischen 700 und 400 nm war auf die Probenform zurückzuführen. Erst ein sehr feines Mehl des Analyten ergab schärfere Abgrenzungen. Die Vermessung von Chips führte immer zu einer solchen Verbreiterung an Übergangspunkten.



**Abbildung 5.2** – Differenz-UV/Vis-Spektrum von mit **60** modifiziertem Kiefernholz.

Das in Abbildung 5.2 dargestellte Spektrum zeigt Kiefernholz, das mit **60** modifiziert wurde. Bedingt durch den Farbstoff wurde das Absorptionsmaximum im Vergleich zu unmodifiziertem Kiefernholz deutlich zu höheren Wellenlängen verschoben. Im Vergleich mit freiem Rhodamin B ( $\lambda_{max} = 542 - 554 \text{ nm}$ ) wurden niedrigere Werte für die Wellenlänge beobachtet.

Der Verlauf des Spektrums in Abbildung 5.3 das von Kiefernholz erhalten wurde, das mit dem Azofarbstoff **61** modifiziert wurde, war ähnlich wie im zuvor beschriebenen Fall. Bedingt durch die geringe Auflösung waren jedoch keine weiteren Detailinformationen aus den beiden Spektren zu erhalten.



**Abbildung 5.3** – Differenz-UV/Vis-Spektrum von mit **61** modifiziertem Kiefernholz.

Auch für die Modifizierung mit Benzoessäurederivaten konnten UV/Vis-Spektren erhalten werden. Deren Banden waren grundsätzlich ähnlich stark verbreitert, lagen aber bei deutlich größeren Wellenlängen. Abbildung 5.4 zeigt eine Zusammenfassung von drei verschiedenen Proben. Diese wurden mit **36**, **39** und **48** modifiziert. Die Strukturen zwischen 200 und 400 nm waren zwar besser aufgelöst als im Falle der Farbstoffe zuvor, wiesen jedoch immer noch eine so große Ähnlichkeit zueinander auf, dass eine Unterscheidung von verschiedenen Anbindungsreagenzien auf diese Weise kaum möglich war. Auch eine Quantifizierung war durch die Messung in diffuser Reflexion nicht möglich. Die starke Signalverbreiterung und die starke Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit verhinderten dieses.

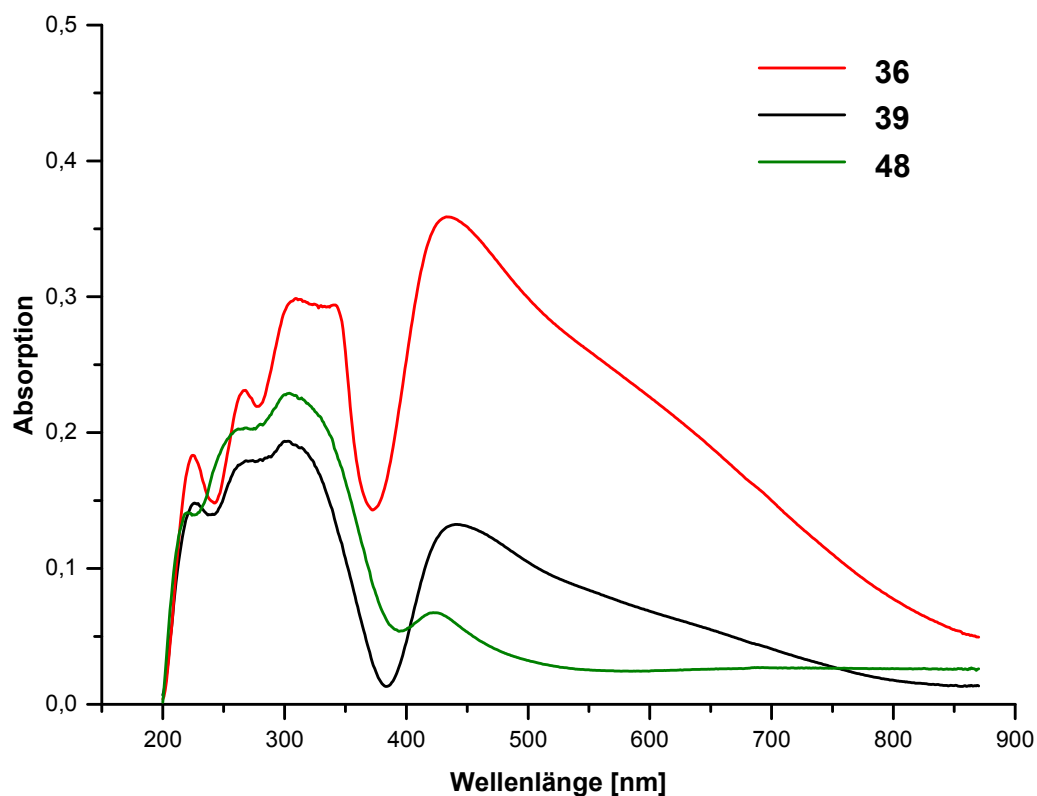
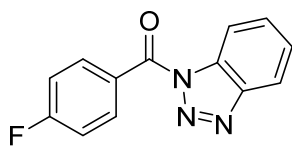
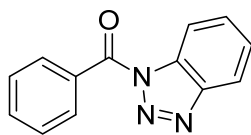


Abbildung 5.4 – Differenz-UV/Vis-Spektren von mit **36**, **39** und **48** modifiziertem Kiefernholz.

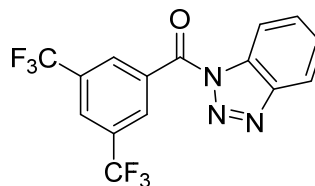
### In diesem Kapitel erwähnte Verbindungen



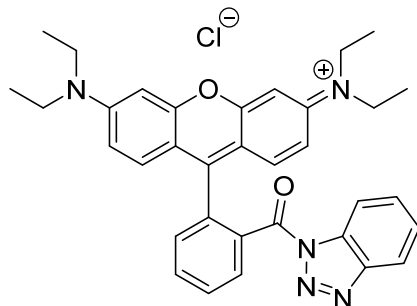
**36**



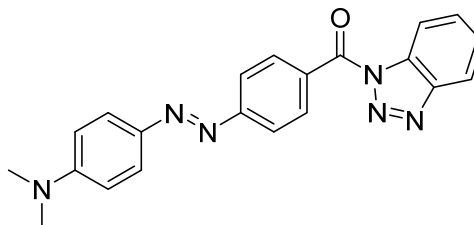
**39**



**48**



**60**



**61**



## 6 Untersuchung mit Röntgenstrahlung

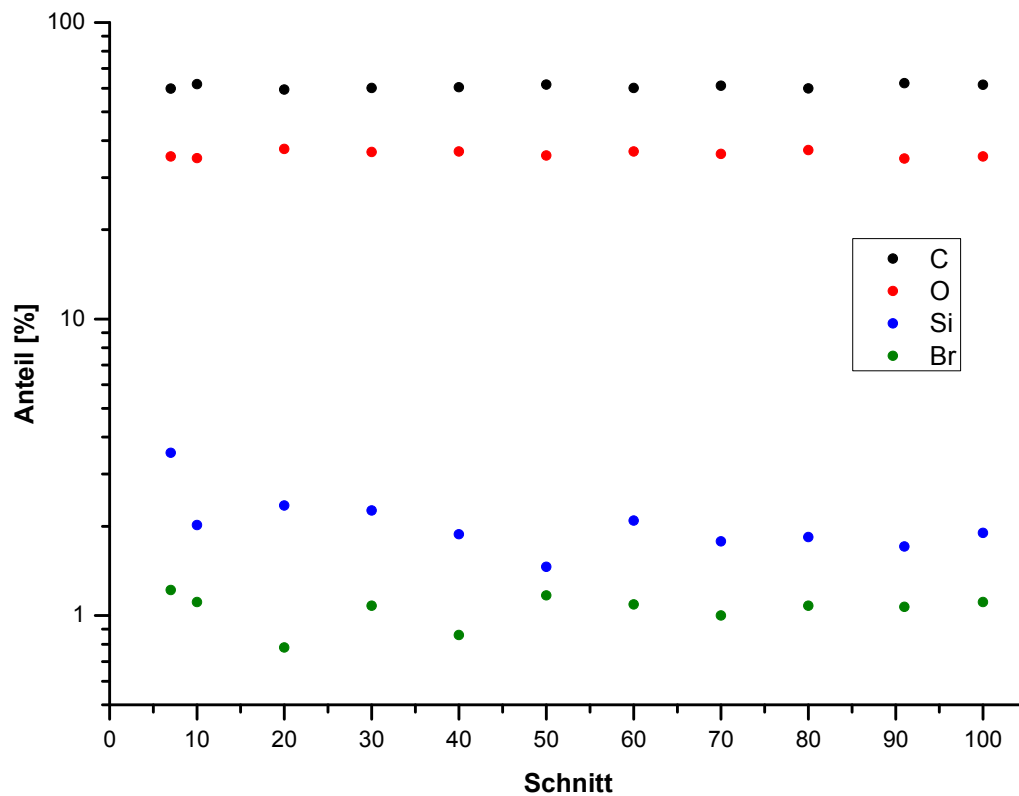
Die Untersuchung von Holzproben durch Röntgenstrahlung erfolgte in dieser Arbeit auf drei verschiedene Weisen. Neben der bereits früher verwendeten XPS-Spektroskopie kamen nun auch die 3D-Mikro-Computertomographie und einfache Durchlicht-Scans zum Einsatz.

### 6.1 Untersuchung mittels XPS-Spektroskopie

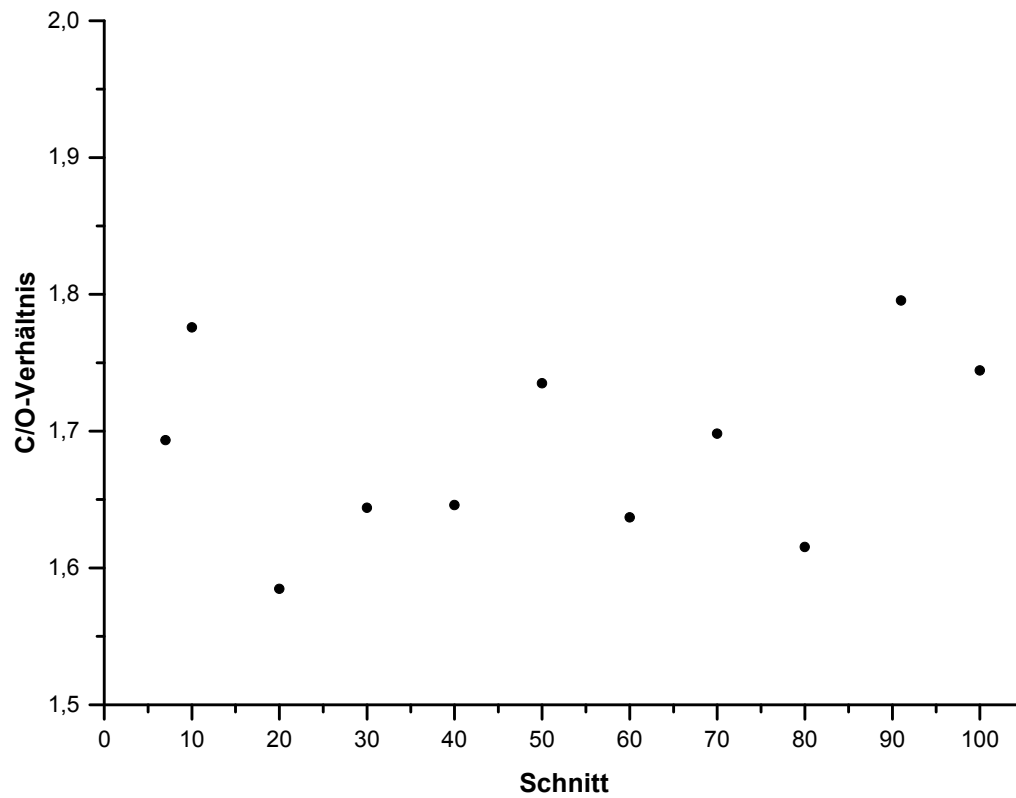
Auch die XPS-Spektroskopie ist nur in der Lage, die ersten Atomlagen einer Oberfläche zu untersuchen. Typische Eindringtiefen dieser Messmethode liegen bei 10 nm. Bereits in der vorangegangenen Diplomarbeit sowie in einer Veröffentlichung konnte bewiesen werden, dass die Holzproben nach der üblichen Aufarbeitung keinerlei Stickstoff mehr enthalten.<sup>[47,60]</sup> Dies bedeutete bei den vorliegenden Proben, dass sämtliches während der Reaktion entstehendes 1*H*-Benzotriazol aus dem Material entfernt werden konnte. Das war – wie bereits mehrfach erwähnt – aus Gründen des Umweltschutzes dringend erforderlich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde noch einmal versucht, quantitative Ergebnisse aus den XPS-Messungen zu verwerten. Dies geschah im Zusammenhang mit der Bestimmung der Eindringtiefe der jeweils genutzten Modifizierungsreaktion. Zu diesem Zweck wurden exemplarisch elf der vorhandenen 100 Schnitte, die im vorangegangenen Kapitel mittels ATR-IR-Spektroskopie untersucht wurden, einer Analyse durch die XPS-Spektroskopie unterzogen. Die folgenden Abbildungen zeigen die erhaltenen Ergebnisse aus den Messungen.

Die in Abbildung 6.1 gezeigten Element-Zusammensetzungen der vermessenen Proben wiesen zunächst eine Auffälligkeit auf. Alle Spektren enthielten in nennenswertem Umfang Silizium, obwohl die Modifizierung mit **35** erfolgte und auch im Rahmen aller Synthesen zu keinem Zeitpunkt Silizium-haltige Chemikalien verwendet wurden. Diese gefundenen Anteile mussten folglich aus der Messapparatur stammen. Dies war leicht möglich, da neben den Holzproben auch verschiedenste andere Materialien in besagter Apparatur vermessen wurden. Für die folgende Diskussion wurden die Silizium-Anteile daher vernachlässigt.



**Abbildung 6.1** – Element-Zusammensetzung aus den XPS-Messungen der Mikrotomschnitte des mit 35 modifizierten Kiefernholzwürfels.



**Abbildung 6.2** – Kohlenstoff-Sauerstoff-Verhältnisse der XPS-Messungen der Mikrotomschnitte des mit 35 modifizierten Kiefernholzwürfels.

Verglich man die erhaltenen Verläufe für die einzelnen Elemente, so sollte sich zumindest für Brom ein Verlauf mit einer gewissen Ähnlichkeit zu Abbildung 4.10 ergeben. Dies war deutlich nicht der Fall. Eine mögliche Ursache dafür könnte sein, dass der Messbereich im XPS-Spektrometer zu groß war, um die Veränderungen in der Probenmitte zu erfassen. Eine weitere Ursache könnte in der Schädigung der Proben liegen, die während der Messungen derartigen Probenmaterials auftraten (s. Abbildung 1.9). In diese Richtung deutete auch Abbildung 6.2, die die erhaltenen Kohlenstoff-Sauerstoff-Verhältnisse in den Proben wiedergibt. Durch die Modifizierung wurde erheblich mehr Kohlenstoff in das Material eingebracht als Sauerstoff. Demnach sollten auch hier die Werte in den ersten Schnitten deutlich höher liegen als bei den späteren. Deutlich zu erkennen war hingegen, dass eher ein Pendeln um einen Mittelwert erfolgte. Dies bestätigte die bereits zuvor erhaltenen Eindrücke, dass quantitative Auswertungen von XPS-Spektren zumindest für die vorliegenden Proben sehr schwer bis unmöglich waren. Auch das Einbringen von Fremdatomen in dieses Probenmaterial durch die Messapparatur war offenbar ein großes Manko.

Trotz der Probleme bei der Quantifizierung der Element-Zusammensetzung der Oberflächen konnten aus XPS-Spektren weiterhin qualitative Aussagen gewonnen werden. Dies wurde im Falle der Modifizierung durch das Sebacinsäure-Derivat **52** genutzt. Aus den Messungen konnte das in Abbildung 6.3 gezeigte Übersichtsspektrum erhalten werden.

Auch in diesem Spektrum tauchte erneut ein Fremdatom auf. Dieses Mal handelte es sich um Fluor. Da die Probe weder mit Fluor-haltigen Chemikalien noch mit bereits genutztem Extraktions-Lösungsmittel in Berührung kam, konnte erneut ausgeschlossen werden, dass Fluor durch die Modifizierung in das Material gelangte.

Entscheidend am vorliegenden Spektrum war aber etwas anderes: Das vorhandene Stickstoff-Signal spricht dafür, dass weiterhin Benzotriazol in der Probe vorhanden war. Da durch frühere Erfahrungen ausgeschlossen werden konnte, dass 1*H*-Benzotriazol in der Probe verbleibt, musste davon ausgegangen werden, dass es sich um einen angebundenen Benzotriazolyl-Rest an einer der beiden Carbonyl-Funktionen der Sebacinsäure handelte. Ein doppelter Angriff der zweifach aktivierten Sebacinsäure an das Holz war demnach sehr unwahrscheinlich. Leider war auch an dieser Stelle zu bedenken, dass ein kleines Signal nicht zwingend aus dem Probenmaterial selbst stammen muss.

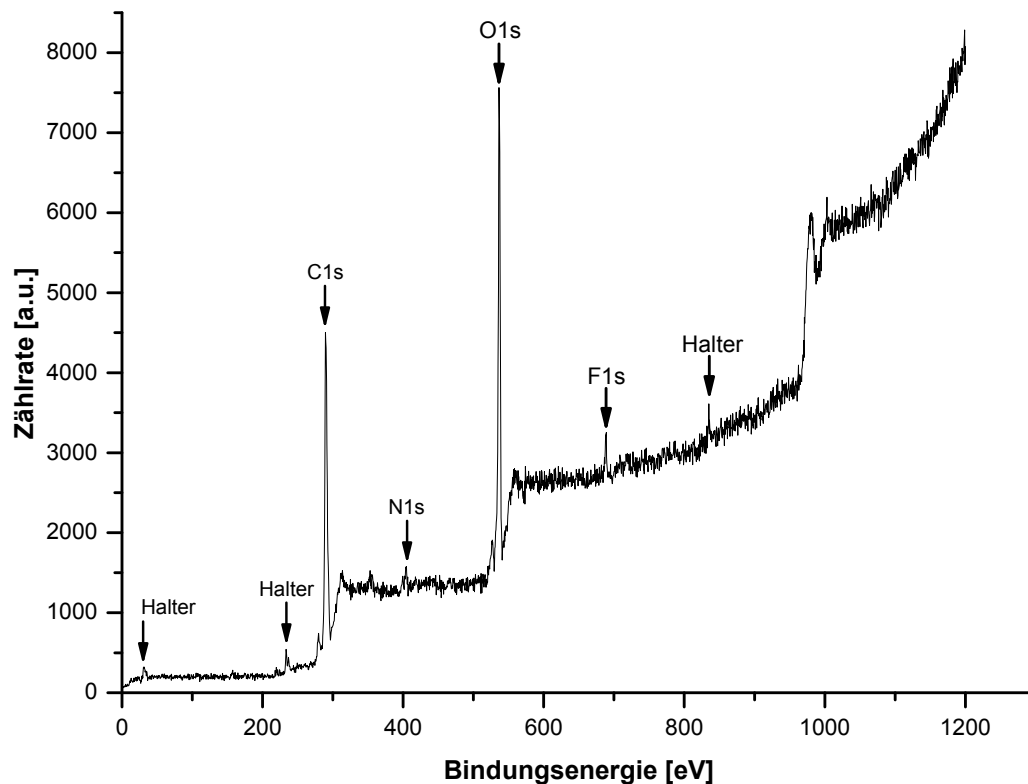


Abbildung 6.3 – Übersichtsspektrum der XPS-Messung an mit **52** modifiziertem Holz.

## 6.2 Computertomographische Untersuchungen

### 6.2.1 Niederaufgelöste CT-Untersuchungen

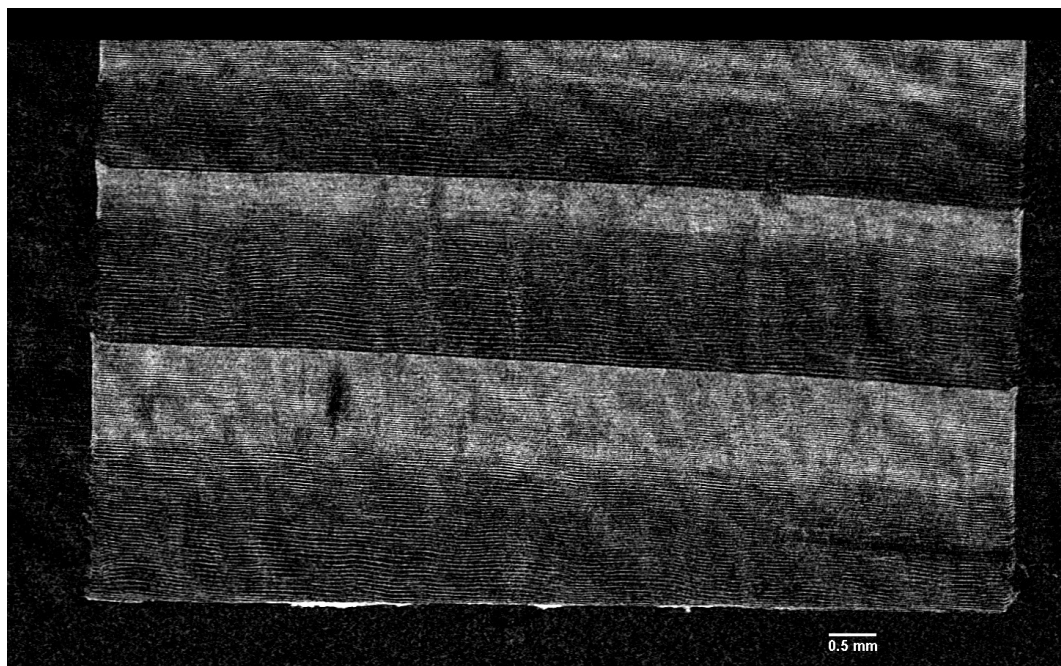
Zur Untersuchung der Eindringtiefe der Modifizierung wurden computertomographische Untersuchungen durchgeführt. Diese am Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft der Universität Leipzig durchgeführten Messungen ermöglichten durch ein bildgebendes Verfahren, die Eindringtiefe sehr exakt und zerstörungsfrei zu bestimmen.

Für die Analyse wurde ein Holzwürfel verwendet, der durch **35** modifiziert wurde (WPG: 33.9%, QCO: 1.85 mmol/g). Dieser wurde mit einem extrahierten aber unmodifizierten Würfel verklebt und gleichzeitig vermessen. Diese zeitgleiche Messung der beiden Proben sollte unerwünschte Nebeneffekte, wie z.B. Intensitätsschwankungen zwischen den Messungen, verhindern. Insgesamt wurden 1600 Projektionen mit einer Auflösung (Voxelkantlänge) von 7.5  $\mu\text{m}$  angefertigt. Im Folgenden werden einige ausgewählte Schnitte dargestellt.

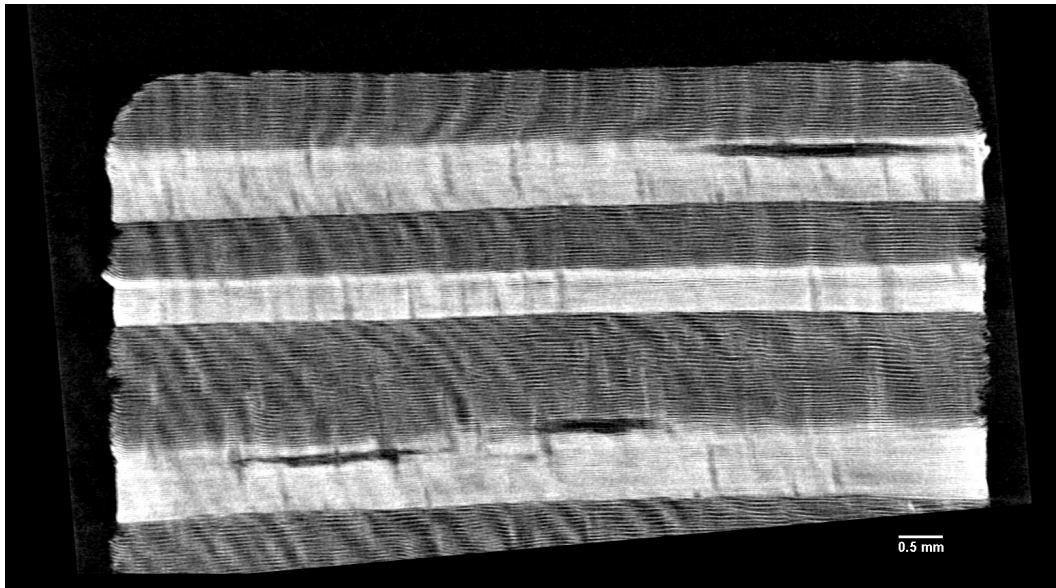
Für die Diskussion der Eindringtiefe war die Betrachtungsrichtung von großer Bedeutung. Betrachtete man die Probe entlang der Faserrichtung, so konnten deutlich höhere Eindringtiefen erreicht werden. Die Diffusion der Modifizierungsreagenzien in das Innere der Probe

war in diesem Fall stark begünstigt. Orthogonal zur Faserrichtung konnte nur mit einer bedeutend kleineren Eindringtiefe gerechnet werden. Zunächst sollte die Betrachtung entlang der Faserrichtung erfolgen, die Blickrichtung der Projektionen wurde daher orthogonal zur Vorzugsrichtung gewählt. Zu Vergleichszwecken ist in Abbildung 6.4 zunächst ein Schnitt aus der Mitte der unmodifizierten Probe dargestellt. Die Fläche erscheint gleichmäßig grau und hat keine großen Schwankungen. Es sind deutlich die Bereiche des Früh- und Spätholzes zu erkennen. Zwischen den Randbereichen und der Mitte sind keine nennenswerten Dichteunterschiede auszumachen. Ansteigende Dichten würden sich durch ein starkes Aufhellen der Bildbereiche zeigen.

Abbildung 6.5 zeigt eine Aufnahme aus dem Randbereich der modifizierten Probe. Der Blick wurde auch hier orthogonal zur Faserrichtung gewählt. Im Vergleich zur unmodifizierten Probe war eine deutliche Aufhellung und damit eine erhöhte Dichte der Proben über die gesamte Fläche zu erkennen. Die erhöhte Dichte war leicht durch das eingebrachte Schweratom Brom zu erklären, das im Modifizierungsreagenz **35** vorhanden war. Die Verteilung erfolgte offenbar sehr gleichmäßig über den Randbereich. Lediglich durch die Schichten an Früh- und Spätholz waren Unterschiede vorhanden. Ob nun das dichtere Spätholz deshalb heller erschien, weil die Zellwände enger aneinander stehen oder weil mehr Anbindungsreagenz eingebracht wurde, war mangels Auflösung nicht festzustellen.

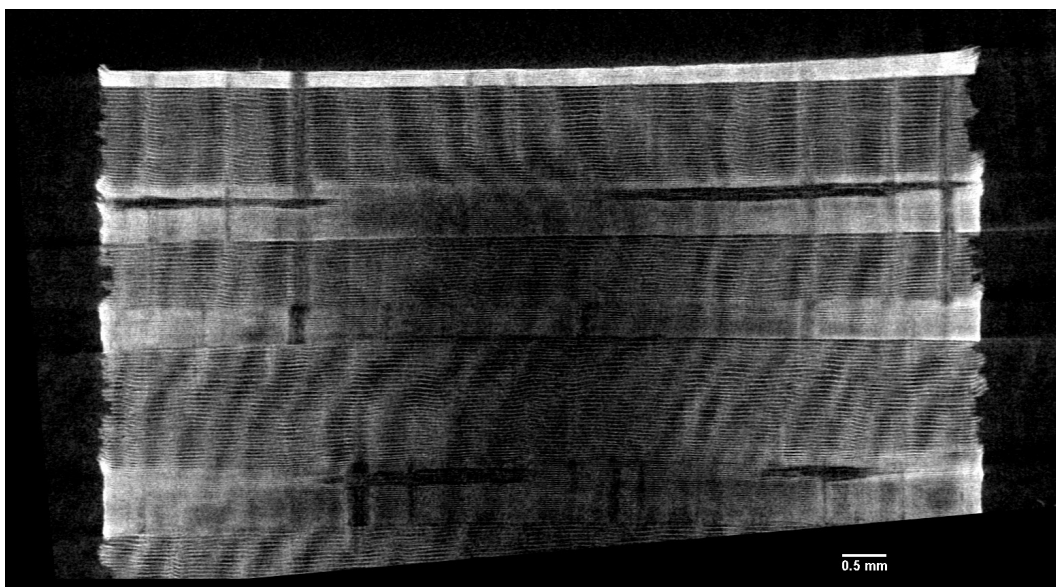


**Abbildung 6.4** – Projektion einer niederaufgelösten CT-Messung aus dem Bereich der Mitte des unmodifizierten Kiefernholzwürfels. Blick orthogonal zur Faserrichtung.



**Abbildung 6.5** – Projektion einer niederaufgelösten CT-Messung aus dem Randbereich des modifizierten Kiefernholzwürfels. Blick orthogonal zur Faserrichtung.

Betrachtet man eine Projektion aus der Mitte des modifizierten Würfels, so erhielt man beispielsweise Abbildung 6.6. Das Bild zeigt nun einen deutlichen Gradienten in der Verteilung der Helligkeit. Im Zentrum des Würfels sind erheblich dunklere Bereiche zu erkennen. Das bedeutet, dass die Modifizierungsreagenzien nicht im selben Umfang bis dort eindringen konnten, wie es im Randbereich der Probe der Fall war. Der Randbereich war weiterhin gleichmäßig hell und somit modifiziert worden.



**Abbildung 6.6** – Projektion einer niederaufgelösten CT-Messung aus der Mitte des modifizierten Kiefernholzwürfels. Blick orthogonal zur Faserrichtung.

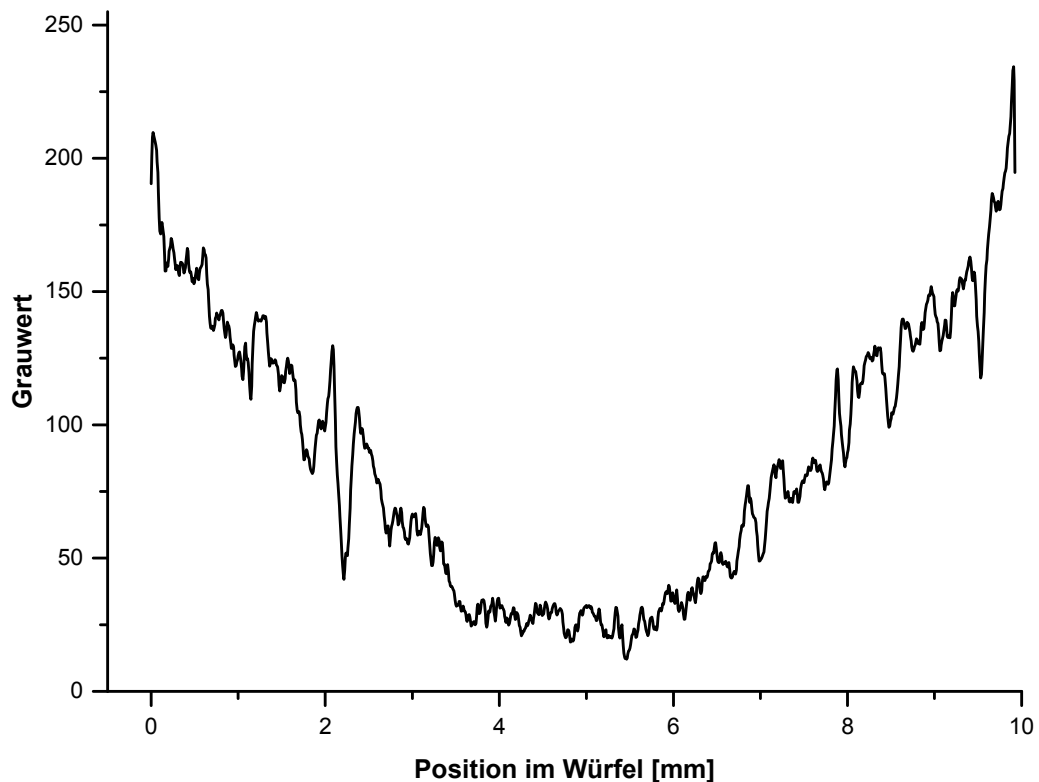
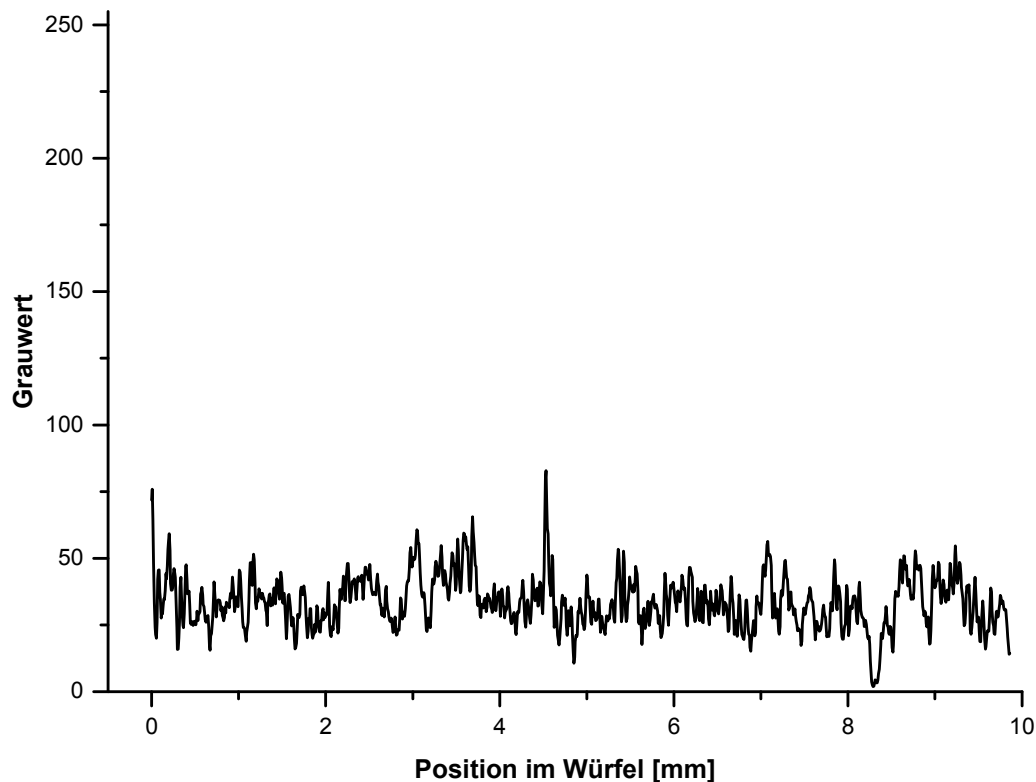


Abbildung 6.7 – Grauwertprofil zu Abbildung 6.6.

Trug man nun die Grauwerte, die zwischen 0 und 255 liegen können, der einzelnen Positionen über die Länge des Würfels auf, erhielt man das Grauwertprofil in Abbildung 6.7. Der kelchartige Verlauf der Kurve zeigt sehr deutlich, dass die Verteilung des Substrats nicht gleichmäßig über den Würfel erfolgte. Eine Aussage darüber, ob auch im Innern noch eine Modifizierung stattgefunden hat, konnte erst im Vergleich mit der unmodifizierten Probe erhalten werden. Deren Grauwertprofil ist in Abbildung 6.8 gezeigt. Dort liegen die Werte praktisch durchgängig unter einem Grauwert von 50. In der modifizierten Probe war dies nur ganz im Innern der Fall. Daher konnte davon ausgegangen werden, dass die Modifizierung entlang der Fasern eine Eindringtiefe von mindestens 4 mm in die Holzwürfel aufwies.

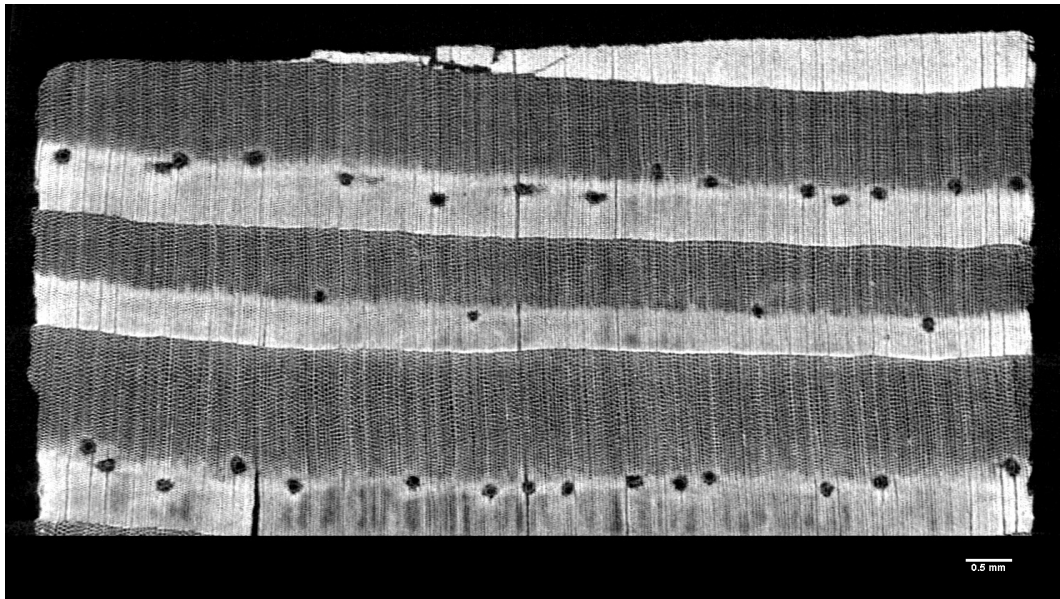


**Abbildung 6.8** – Grauwertprofil zu Abbildung 6.4.

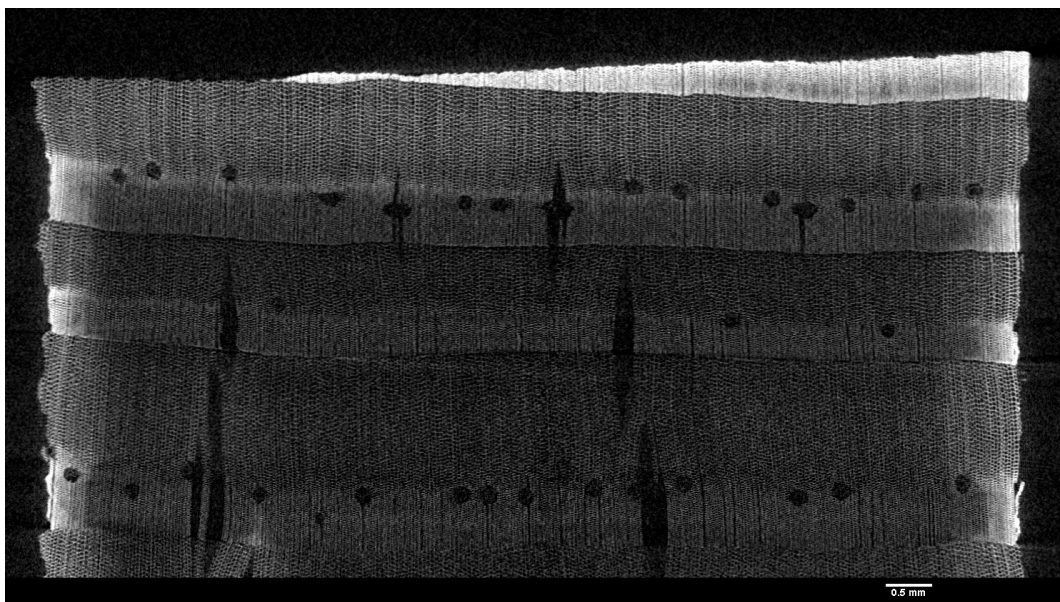
Betrachtete man nun die Modifizierung entlang der Fasern, musste die Blickrichtung parallel zu diesen gewählt werden. Im Randbereich der modifizierten Holzprobe (s. Abbildung 6.9) war neben einer anderen Struktur keine Veränderung zu Abbildung 6.5 zu erkennen. Die verschiedenen dunklen Flecke wurden durch die in der Einleitung beschriebenen Strukturen im Holz verursacht.

Die Betrachtung einer Projektion aus der Mitte mit der geänderten Blickrichtung gab ein merklich anderes Bild als Abbildung 6.6. In Abbildung 6.10 ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Randbereichen und dem Zentrum zu erkennen. Orthogonal zur Faserrichtung war die Eindringtiefe der Modifizierung eindeutig eingeschränkt. Auch das Grauwertprofil in Abbildung 6.11 machte dieses sichtbar. Entgegen der Faserrichtung konnte offensichtlich nur eine Eindringtiefe von ca. 0.75 mm erreicht werden.





**Abbildung 6.9** – Projektion einer niederaufgelösten CT-Messung aus dem Randbereich des modifizierten Kiefernholzwürfels. Blick parallel zur Faserrichtung.



**Abbildung 6.10** – Projektion einer niederaufgelösten CT-Messung aus der Mitte des modifizierten Kiefernholzwürfels. Blick parallel zur Faserrichtung.

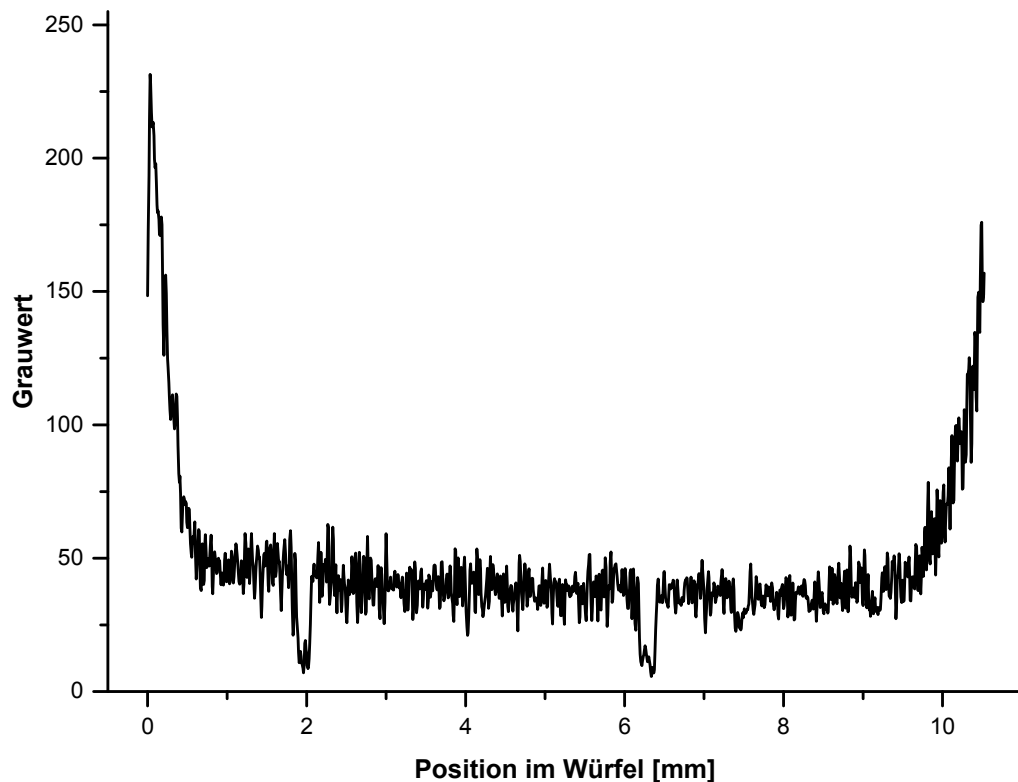
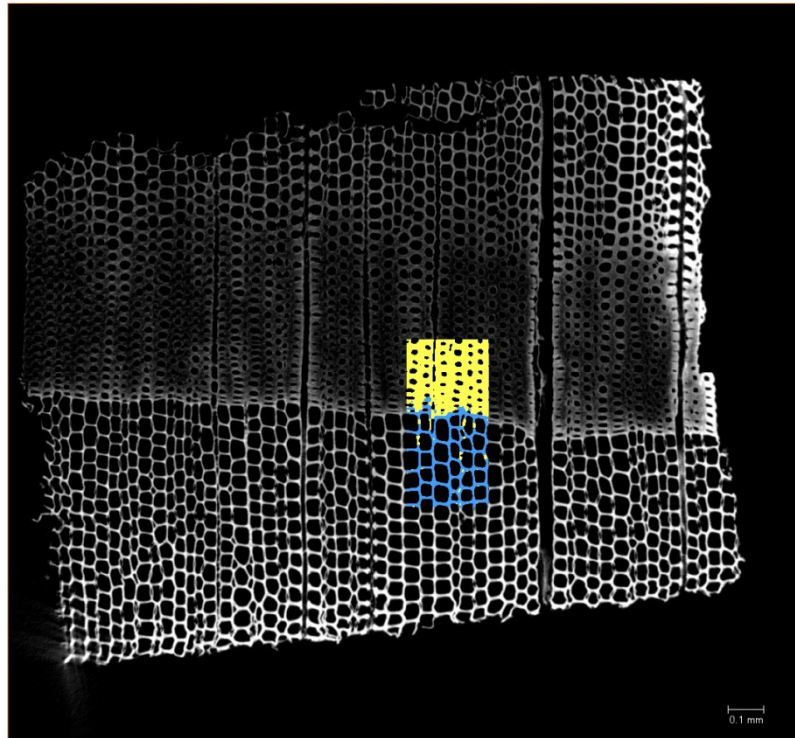


Abbildung 6.11 – Grauwertprofil zu Abbildung 6.10.

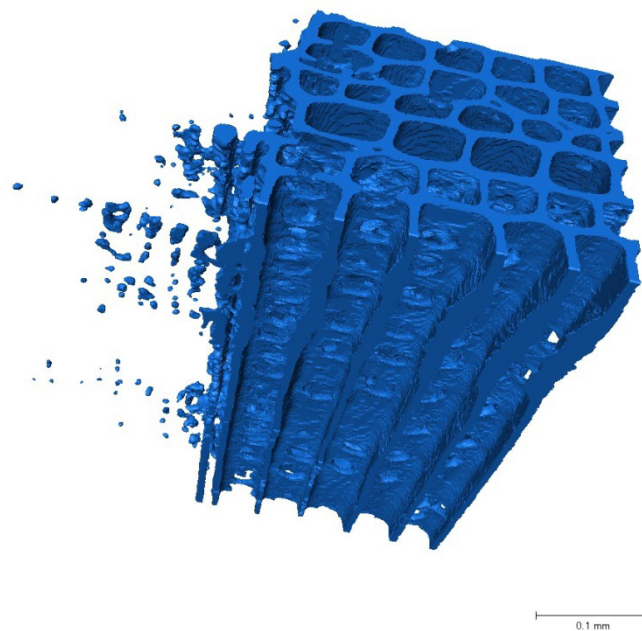
### 6.2.2 Hochaufgelöste CT-Untersuchungen

Neben den niederaufgelösten CT-Messungen an der Universität Leipzig konnten auch sehr viel höher aufgelöste Aufnahmen am Institut für Holzbiologie und Holzprodukte der Universität Göttingen erhalten werden. Zu diesem Zweck wurde derselbe, mit **35** modifizierte Würfel, wie er bei den vorherigen Messungen verwendet wurde, eingesetzt. An einem aus der Kante des Würfels herausgelösten Stück von etwa  $1 \times 1 \times 10 \text{ mm}^3$  Größe wurden dann die computertomographischen Messungen durchgeführt. Durch die Verkleinerung der Probe konnte die Auflösung um ein Vielfaches gesteigert werden. Zusätzlich wurde ein mit **45** modifizierter Kiefernwürfel (WPG: 17.4%, QCO: 1.24 mmol/g) auf identische Weise untersucht.

Zunächst zeigt Abbildung 6.12 einen Überblick über den gescannten Bereich. Es gilt erneut, dass hellere Bereiche eine höhere Dichte aufweisen, mithin modifiziert sind. Das weniger kompakte Frühholz hat über nahezu den gesamten Bereich eine konstant helle Färbung, ist also gleichmäßig modifiziert worden. Das wesentlich kompaktere Spätholz (in der Mitte des Bildes) ist eher dunkel und hat nur wenige helle Zonen. Diese Zonen liegen praktisch ausschließlich entlang der Markstrahlen des Holzes. In blauer und gelber Farbe ist der im Weiteren detailliert betrachtete Bereich hervorgehoben.



**Abbildung 6.12** – Übersicht über den hochaufgelöst gescannten Ausschnitt aus dem mit **35** modifizierten Kiefernholzwürfel. Farbliche Hervorhebung des detailliert betrachteten Bereichs.

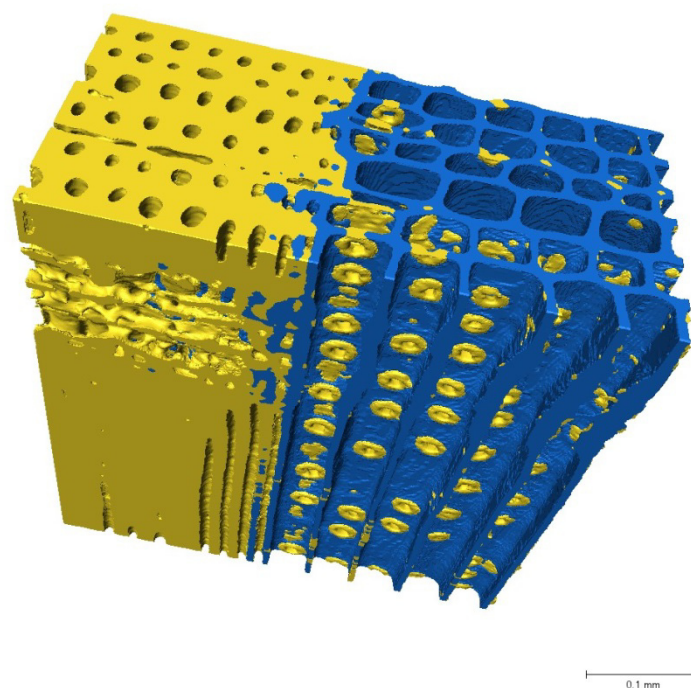


**Abbildung 6.13** – Modifizierte Phase des Ausschnitt-Bereichs der hochaufgelösten CT-Messung des mit **35** modifizierten Kiefernholzwürfels.

Die dreidimensionale Darstellung des Ausschnitt-Bereichs ist in den folgenden beiden Abbildungen dargestellt. Zunächst ist in Abbildung 6.13 nur der Bereich gezeigt, der durch die Modifizierung seine Dichte massiv erhöht hat.

Während der Verlauf im Bereich des Frühholzes (im Bild rechts) sehr gleichmäßig ist, verläuft der modifizierte Bereich im Spätholz nur in wenigen Strahlen. Auf diese Weise ist noch einmal sehr deutlich zu erkennen, dass der Eintrag der Modifizierungsreagenzien in das Spätholz offensichtlich entlang der Markstrahlen erfolgte.

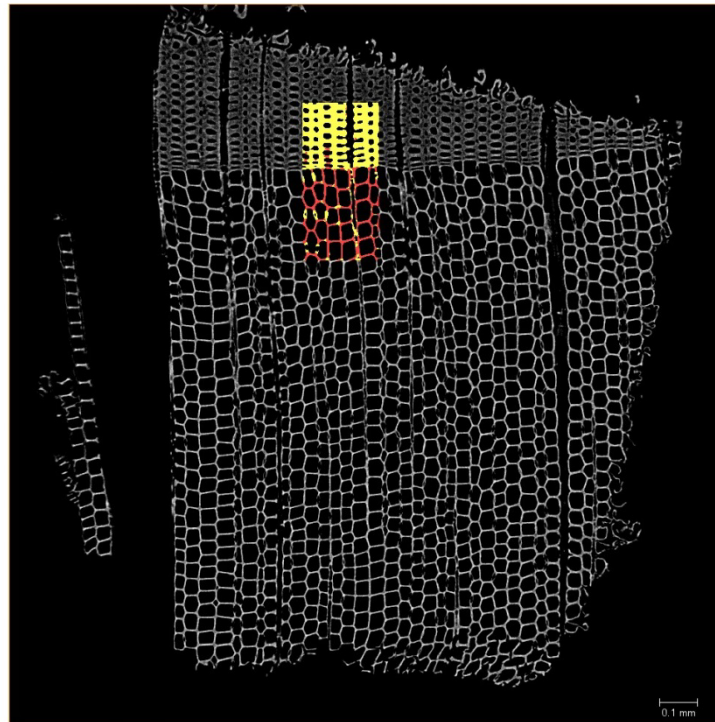
Ein weiteres, sehr wichtiges Detail erkennt man, wenn man neben der modifizierten Phase auch das nicht modifizierte Holz einblendet. Im Frühholz ist deutlich zu erkennen, dass keine Modifizierung der Tüpfel erfolgte. Diese heben sich deutlich in gelb von der modifizierten Matrix in blau ab.



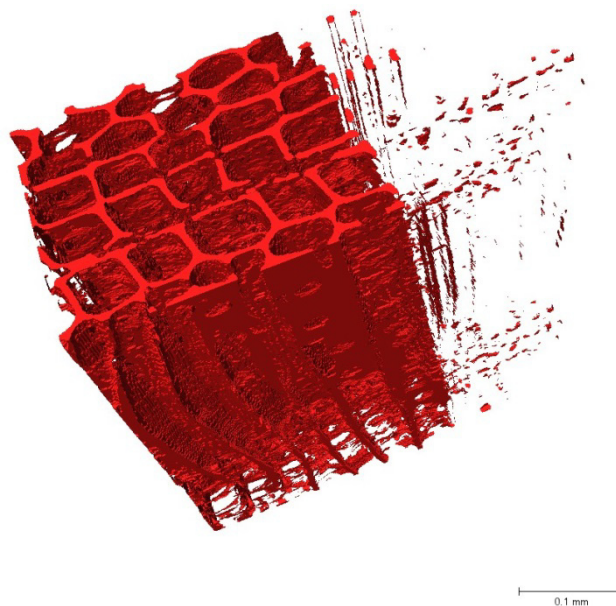
**Abbildung 6.14** – Mod. und unmod. Phase des genauer betrachteten Bereichs der hochauflösenden CT-Messung des mit **35** modifizierten Kiefernholzwürfels.

Um einen Eindruck zu gewinnen, ob der Weg der Modifizierung vom verwendeten Substrat abhängt, wurde auch der bereits genannte zweite Würfel einer computertomographischen Untersuchung unterzogen. Bereits die Übersicht in Abbildung 6.15 lässt erahnen, dass sich auch das difluorierte Modifizierungsreagenz **45** verhielt, wie es zuvor bei der Bromverbindung festgestellt wurde. Erneut weist das Frühholz eine gleichmäßig helle Färbung auf,

während das Spätholz nur entlang der Markstrahlen eine Aufhellung erfuhr. Auch für diese Probe wurde der farblich markierte Ausschnitt näher betrachtet.



**Abbildung 6.15** – Übersicht über den hochaufgelöst gescannten Ausschnitt aus dem mit **45** modifizierten Kiefernholzwürfel. Farbliche Hervorhebung des detailliert betrachteten Bereichs.

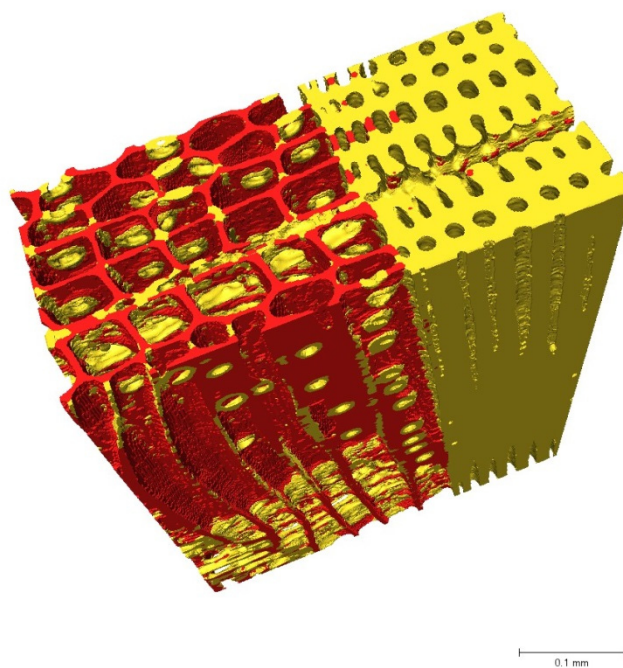


**Abbildung 6.16** – Modifizierte Phase des Ausschnitt-Bereichs der hochaufgelösten CT-Messung des mit **45** modifizierten Kiefernholzwürfels.



Das Bild dieser Probe gleicht auch bei der Detailaufnahme der vorhergehenden. Wieder waren die Bereiche des Frühholzes gleichmäßig modifiziert, während der Eintritt in das Spätholz in Strahlenform geschah.

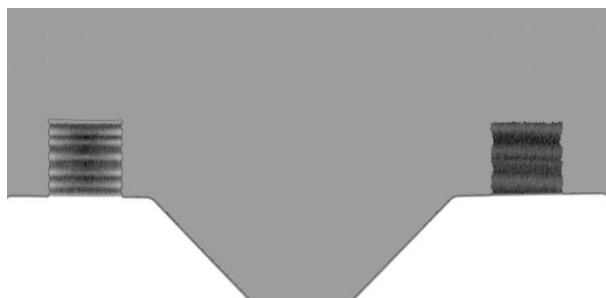
Auch die Kombination der modifizierten und unmodifizierten Phase zeigt wieder ein ähnliches Bild. Die Tüpfel sind auch durch das Fluor-Derivat nicht angegriffen worden. Da die Tüpfel vorwiegend aus Polysacchariden bestehen, könnte dies ein Hinweis darauf sein, dass Lignin durch die Modifizierung leichter angegriffen wird, als Cellulose und Hemicellulosen.



**Abbildung 6.17** – Mod. und unmod. Phase des Ausschnitt-Bereichs der hochauflösten CT-Messung des mit 45 modifizierten Kiefernholzwürfels.

### 6.3 Durchlicht-Scans

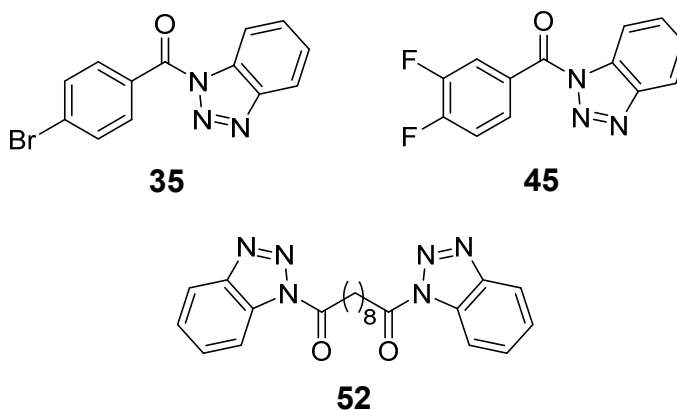
Am Institut für Erdöl- und Erdgastechnik der TU Clausthal konnten Durchlicht-Scans von Holzwürfeln mit einer Röntgen-Quelle durchgeführt werden. Vermessen wurde neben einem unbehandelten Würfel auch derselbe Würfel, wie er in Kap. 6.2 zum Einsatz kam. In Abbildung 6.18 ist das erhaltene Bild dargestellt. Das Bild wurde in Bezug auf Helligkeit und Kontrast angepasst, um eine bessere Darstellung im Druck zu erhalten. Der Gradient innerhalb des linken Würfels ist unverändert.



**Abbildung 6.18** – Durchlicht-Scan mit Röntgen-Strahlung von modifiziertem (links) und unmodifiziertem (rechts) Kiefernholz.

Der modifizierte Würfel zeigt ein vergleichbares Bild wie Abbildung 6.6. Da er in gleicher Faserrichtung gemessen wurde, entspricht dies der Erwartung. Da die Durchlicht-Messungen erheblich schneller abliefen als computertomographische Messungen, war in dieser Methode eine mögliche Alternative zu sehen, um ohne großen Zeitaufwand einen Eindruck von der Verteilung im Material zu bekommen. Nachteilig war jedoch, dass die zur Verfügung stehende Apparatur für erheblich größere Probenkörper konstruiert wurde und dadurch die mögliche Auflösung für die verhältnismäßig kleinen Holzwürfel stark begrenzt war.

### In diesem Kapitel erwähnte Verbindungen



## 7 NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen teilten sich im Wesentlichen in zwei Teile. Zum einen ist die Untersuchung des kinetischen Verhaltens ausgewählter aktivierter Carbonsäuren zu nennen, zum anderen die Analyse von modifiziertem Holz und verwandten Bausteinen. Alle Messungen erfolgten an einem BRUKER Avance III Spektrometer mit einer Protonenfrequenz von 600 MHz. Vorgenommene Manipulationen an Messprogrammen sowie wichtige Parameter werden in den folgenden Abschnitten jeweils angegeben.

### 7.1 Kinetische Untersuchungen an aktivierten Carbonsäuren

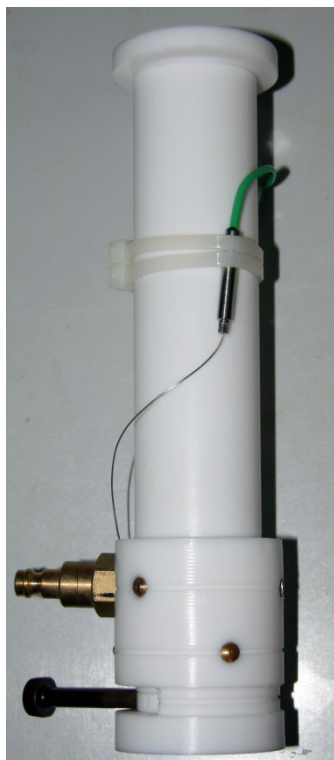
Die kinetische Untersuchung von ausgewählten aktivierten Carbonsäuren erfolgte unter Verwendung einer eigens dafür konstruierten Apparatur. Untersucht wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der jeweiligen Benzotriazolyl-aktivierten Carbonsäure mit Methanol in Deuteriochloroform unter Zusatz von Triethylamin als Base. Da die Reaktion bei Raumtemperatur so schnell ablief, dass eine Untersuchung im NMR-Spektrometer nicht möglich war, mussten die Proben gekühlt werden. Die gewählten Reaktionstemperaturen lagen bei -10 und -40 °C, die problemlos durch eine Kompressorkühlung (BRUKER BCU-X) im Magneten erreicht wurden.

Die Kühlung der Proben stellte bereits ein Problem dar. Würde die Probe beispielsweise in einem Aceton-Bad durch einen Kryostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht, schließe sich unmittelbar nach dem Entfernen der Probe aus der Kühlung Luftfeuchtigkeit in Form von Eis auf der Oberfläche des NMR-Röhrchens nieder. Um dies zu unterbinden, musste das NMR-Röhrchen durchgängig in einer wasserfreien Atmosphäre gehalten werden. Durch eine am Institut für Organische Chemie der TU Clausthal entworfene Konstruktion konnte dies gewährleistet werden. In Abbildung 7.1 ist diese zu sehen.

Durch den Messingstutzen konnte zuvor durch Flüssigstickstoff gekühltes Stickstoff-Gas in die Apparatur eingeleitet werden. Die möglichen Temperaturen reichten bis hinab zu -60 °C. Im Innern des Teflon-Zylinders befand sich das NMR-Röhrchen bereits fertig justiert im Spinner. Im Boden des Zylinders befand sich ein Guillotinenverschluss, der durch den schwarzen Kunststoffgriff am unteren Rand des Bildes betätigt wurde. Die gesamte Konstruktion war so gebaut, dass sie direkt auf das obere Ende des Shimsystems des Magneten aufgesetzt werden konnte und somit die Probe unter Inertgasbedingungen in den Magneten gegeben werden konnte. Der kurze Zeitraum ohne aktive Kühlung zwischen



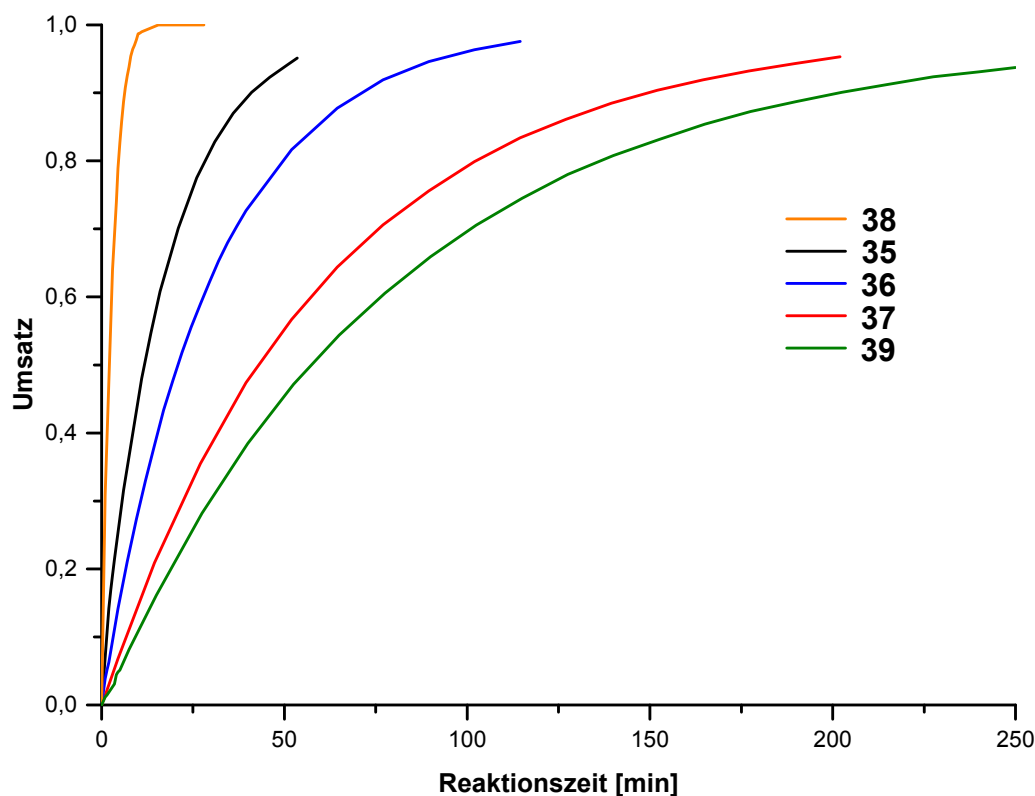
fertiger Probenpräparation und Eingabe in den Magneten veränderte die innere Temperatur des Zylinders kaum.



**Abbildung 7.1** – Vorrichtung zur Kühlung von NMR-Proben unter Schutzgas.

Für die durchgeführten Experimente wurde unter Schutzgas zunächst die aktivierte Säure (ca. 10 mg) in Deuteriochloroform gelöst und mit ca. 30  $\mu\text{L}$  abs. Triethylamin versetzt. Nach Kühlung auf die gewünschte Temperatur wurden in der Kälte 30  $\mu\text{L}$  Methanol zugegeben. Unmittelbar im Anschluss wurden die Proben wie beschrieben in den Magneten überführt. Die erste Messung erfolgte in aller Regel ohne Lock und Shim. Nach möglichst verzögerungsfreier Aufzeichnung eines ersten Spektrums wurde mittels Auto-Lock die Probe eingelockt und anschließend durch einen Gradientenshim das Feld rehomogenisiert. Alle weiteren Messungen erfolgten in Abständen von 30 s.

Untersucht wurde das Verhalten von **35**, **36**, **37**, **38** und **39** bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  sowie von **38** und **48** bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die folgenden Abbildungen geben zunächst die Diagramme der Reaktionsverläufe wieder. Für die Auswertung wurde jeweils das Produkt-Edukt-Verhältnis im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum durch Integration bestimmt und entsprechend gegen die Zeit aufgetragen.



**Abbildung 7.2** – Kinetik-Untersuchungen der Veresterung von **35**, **36**, **37**, **38** und **39** bei -10 °C.

Die Kurven in Abbildung 7.2 zeigen einen zunächst unerwarteten Verlauf. Für Verbindung **35** wurde nicht erwartet, dass diese eine schnellere Reaktion ausführt als **36**. Ebenfalls wurde eine schnellere Reaktion von **36** im Vergleich mit **37** nicht erwartet. Eine mögliche Erklärung für das Verhalten lieferten die Sigma-Konstanten nach HAMMETT.<sup>[74,75]</sup> Tabelle 7.1 zeigt eine Auswahl an Konstanten für die vorliegenden Fälle.

**Tabelle 7.1** – HAMMETT-Konstanten für ausgewählte Substituenten.

Substituent	HAMMETT-Konstante
keiner	0.00
<i>para</i> -Br	0.22
<i>para</i> -F	0.06
<i>para</i> -CF <sub>3</sub>	0.54
<i>meta</i> -CF <sub>3</sub>	0.43

Die Konstanten erklären die Reihenfolge der Geschwindigkeiten gut. Für das fünffach Fluor-substituierte Derivat **37** lagen jedoch keine Daten für die HAMMETT-Konstanten vor, da keine Substituenten in *ortho*-Position untersucht wurden.

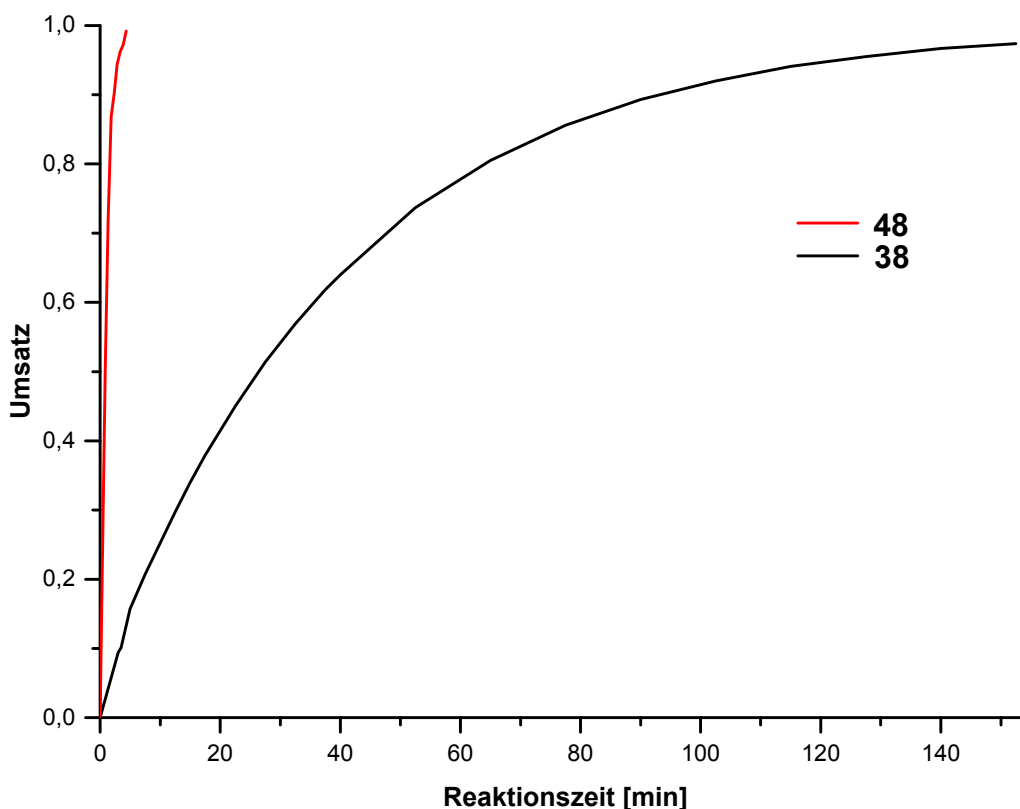


Abbildung 7.3 – Kinetik-Untersuchungen der Veresterung von **38** und **48** bei -40 °C.

Die zuvor nicht gut aufgelöste Kurve von **38** ist bei -40 °C sehr gut zu beobachten. Jedoch war die Reaktion von **48** derart schnell, dass sie sich auch bei -40 °C nicht angemessen verfolgen ließ. Versuche einer Messung bei -60 °C scheiterten, da die Probe bei Eingabe in den Magneten offensichtlich schlagartig gefror und somit nicht mehr messbar war. Diese offensichtlich hohe Aktivität der Verbindung spiegelte sich auch in den Reaktionen mit Holzproben wieder. So konnten mit **48** – wie bereits in Kap. 3.2.1 beschrieben – sogar bei Raumtemperatur erfolgreiche Modifizierungen durchgeführt werden (QCO bis 0.25 mmol/g).

## 7.2 Untersuchung von Holzproben und Holzbestandteilen

Die NMR-Messungen an modifizierten Holzproben und deren Bestandteilen fanden auf unterschiedliche Weise statt. Zum einen wurden die Diffusionskonstanten der einzelnen Komponenten in Lösung bestimmt und zum anderen wurden durch ein- und zweidimensionale Spektroskopie klassische Spektren aufgenommen. Mit der Diskussion der zuletzt genannten Spektren soll im folgenden Kapitel begonnen werden.

### 7.2.1 Klassische NMR-Spektren von Holzproben und Holzbestandteilen

Für die Untersuchungen im Lösungs-NMR war es für alle Proben zunächst notwendig, dass diese in Lösung gebracht wurden. Dies gestaltete sich bei Holz bereits als nicht einfach. Ziel der Lösungsvorgänge war, dass keine Zerstörung der einzelnen Makromoleküle auftrat. Weiterhin sollte eine Lösung aller Bestandteile gleichzeitig erfolgen. Das Lösungsmittel musste also die sehr polaren Anteile, wie z.B. die polymeren Kohlenhydrate, ebenso lösen, wie die deutlich weniger polaren Lignine.

Die Suche nach geeigneten Lösungsmitteln führte bereits in der vorangegangenen Diplomarbeit zu einer Veröffentlichung von ROGERS.<sup>[57]</sup> In dessen Arbeitskreis gelang die Aufnahme sehr guter  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Cellulose; allerdings unter drastischen Bedingungen. Gelöst wurden die Proben in der ionischen Flüssigkeit [BMIM]Cl. Angegebene Vergleichsspektren von Cellobiose, Cellotetrose und Cellohexose waren wie erwartet noch deutlich strukturierter als die der verwendeten Cellulose. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 90 °C durchgeführt und akkumulierten jeweils 20000 Scans. Da die Lösungen jeweils mit einer Konzentration von fünf Gewichtsprozenten angesetzt wurden, konnten nur Signale beobachtet werden, die zwischen 50 und 115 ppm liegen. Die restlichen Bereiche wurden durch die vergleichsweise großen Signale der ionischen Flüssigkeit regelrecht erschlagen.

Eine Arbeit der Gruppe um KISHIMOTO zeigte die Aufnahme von  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektren an speziell präparierten Nadelhölzern.<sup>[59]</sup> Die Probenvorbereitung bestand aus mehreren einzelnen Schritten, die zunächst eine Mahlung des Holzes mit einer anschließenden fraktionierten Siebung vorsahen. Aus dem gemahlenen Holz wurde lediglich das Material mit einem Größenbereich von 0.15 – 0.35 mm verwendet. Dieser ausgewählte Anteil des gesamten Analyten wurde mit einem Gemisch aus Ethanol und Benzol (Volumenverhältnis 1:1) extrahiert und über Phosphor(V)oxid getrocknet. Das getrocknete Holz wurde einer erneuten Mahlprozedur in einer Planetenmühle unterzogen. Die langen Mahldauern von bis zu 8 h bei einer Mahlgeschwindigkeit von 600 U/min führten im späteren Verlauf des Vorgehens zu einer deutlich gesteigerten Löslichkeit des Probenmaterials. Die zusätzlich notwendige Modifizierung des Holzes geschah durch Acetylierung in einem Gemisch aus Pyridin und Acetanhydrid, nachdem das Holz bereits für 2 h bei 100 °C in [BMIM]Cl gequollen war. Das Reaktionsgemisch wurde im Anschluss in destilliertes Wasser gegeben und filtriert. Der zurückbleibende Feststoff wurde gewaschen und über Phosphor(V)oxid getrocknet. Die eigentlichen Messungen erfolgten an den getrockneten Materialien, die in DMSO- $d_6$  gelöst und vermessen wurden.

Insbesondere wurde eine Abhängigkeit der Löslichkeit der modifizierten Holzproben von der Mahldauer gefunden. Eine Verlängerung führte zu erheblich besser löslichen Materialien. Dies spricht dafür, dass durch den hohen Energieeintrag während der Mahlung polymere Bestandteile des ohnehin nicht mehr vollständigen Analyts „Holz“ zerstört wurden und nur noch als relativ niedermolekulare Komponenten vorlagen. Zusätzlich zur Problematik der alleinigen Verwendung der zurückgebliebenen Feststoffe (anstelle der kompletten Holzmatrix) in der zu messenden Lösung kam die Einschränkung des Messbereichs sowohl entlang der direkten als auch der indirekten Dimension. Diese sollte daraus resultieren, dass noch erhebliche Mengen an ionischer Flüssigkeit nicht ausgewaschen werden konnten und für erhebliche Störsignale im 2D-Spektrum sorgen würden. Alles in allem konnte bei diesem Literaturzitat nicht mehr von einer tatsächlichen NMR-Spektroskopie des eigentlichen Analyten „Holz“ ausgegangen werden.

### **Lösungsversuche mit ionischen Flüssigkeiten**

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden eigene, möglichst vollständig Struktur-erhaltende Lösungsversuche zunächst ebenfalls mit ionischen Flüssigkeiten ausgeführt. Ausgewählt wurden [EMIM]OAc und [BMIM]Cl. Diese wurden mit einem Reinheitsgrad von 97% beschafft. Alle Holzproben wurden aus modifizierten Chips erhalten, die vor den Lösungsversuchen gemahlen wurden. Die Mahlung fand in einer Kugelschwingmühle des Typs MM400 der Firma Retsch statt. Als Mahlgefäß kamen Safe-Lock Tubes der Firma EPPENDORF mit einem Volumen von 2 mL zum Einsatz. Diese wurden mit ca. 100 mg grob geschnittenem Holz und zwei Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 7 mm befüllt. Die Mahlfrequenz betrug 30 Hz bei einer Mahldauer von 15 min. Mit diesen Parametern wurden durchweg sehr feine Pulver erhalten. Von diesen wurden zwischen 5 und 10 mg in ein geeignetes NMR-Röhrchen (Wilmad 528-PP-7 bzw. 535-PP-7) eingewogen und mit dem jeweiligen Lösungsmittel versetzt. Die Zugabe von ionischen Flüssigkeiten erfolgte grundsätzlich in der Handschuhbox, um den Vorrat an ionischen Flüssigkeiten nicht der Umgebungsfeuchtigkeit auszusetzen. Die Menge an verwendeter ionischer Flüssigkeit schwankte zwischen 50 und 200 mg für [BMIM]Cl bzw. 50 und 300  $\mu$ L für [EMIM]OAc. Die Zugabe des deuterierten Lösungsmittels, das jeder Probe für Lock und Shim zugesetzt wurde, erfolgte außerhalb der Handschuhbox ohne weitere inerte Atmosphäre. Alle deuterierten Lösungsmittel entstammten stets frisch geöffneten Ampullen.

Der eigentliche Lösungsvorgang erfolgte unter Erwärmung der Probe. Dies geschah in einem speziell dafür konstruierten NMR-Proben-Heizer, der am Institut für Organische Chemie der

TU Clausthal entwickelt wurde. Die jeweils genutzten Temperaturen lagen zwischen 40 und 140 °C, wobei von einer Schädigung des Analyten in Anbetracht der recht kurzen Zeitdauer nicht ausgegangen werden musste. Um eine ausreichende Homogenität innerhalb der Proben zu gewährleisten, wurde der Inhalt der NMR-Röhrchen regelmäßig mit einer vorne zugeschmolzenen Glaspipette umgerührt.

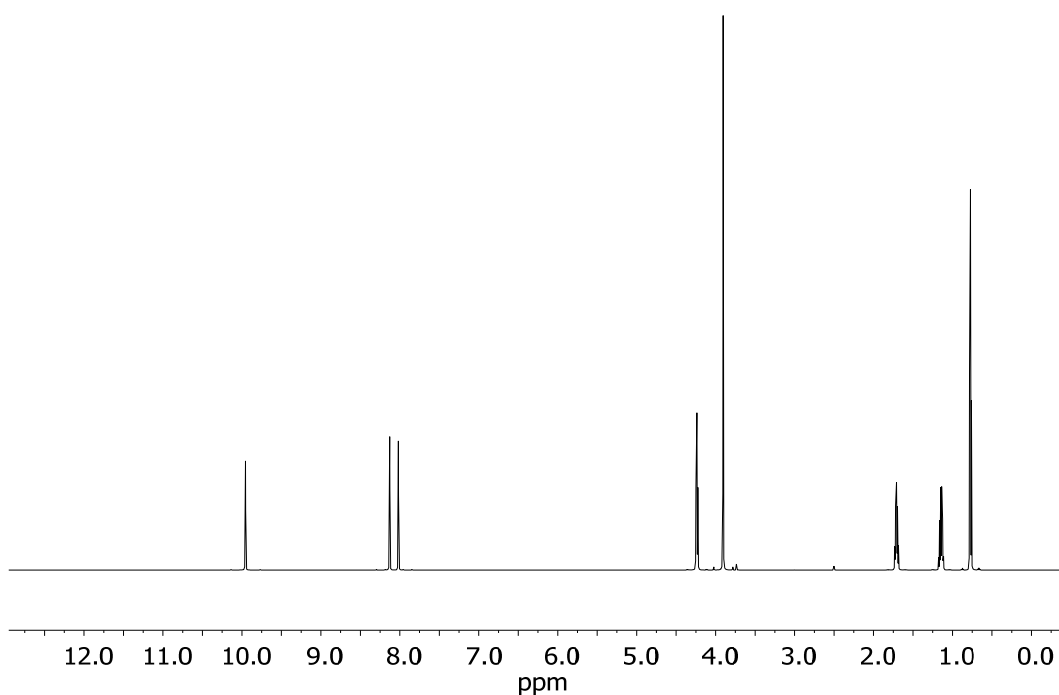
Grundsätzlich stellte sich heraus, dass Proben, die mit [BMIM]Cl angesetzt wurden, ein erheblich schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis aufwiesen, als solche, die mit [EMIM]OAc präpariert wurden. Die folgende Abbildung 7.4 zeigt deutlich den unterschiedlichen Quellgrad, der durch die verschiedenen ionischen Flüssigkeiten hervorgerufen wird.



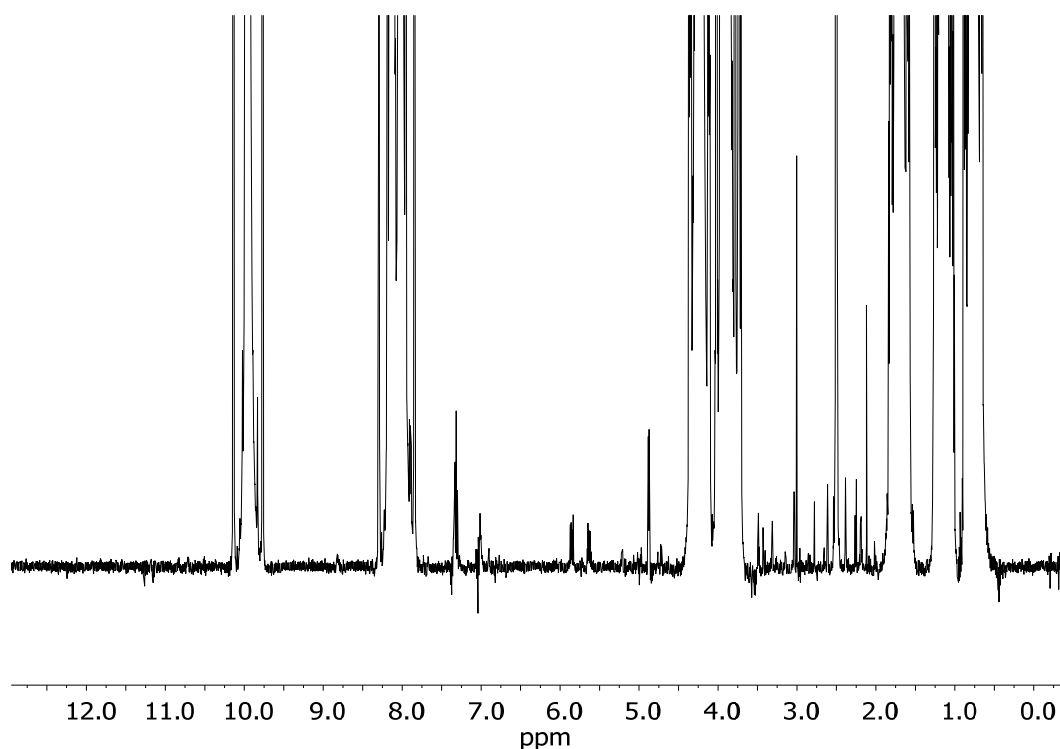
**Abbildung 7.4** – Quellverhalten von modifiziertem Kiefernholz in Abhängigkeit von der verwendeten IL (links: [BMIM]Cl, rechts: [EMIM]OAc).

Die in der vorangehenden Abbildung links gezeigte NMR-Probe wurde mit [BMIM]Cl, die rechts gezeigte mit [EMIM]OAc behandelt. Als zugesetztes deuteriertes Lösungsmittel diente jeweils DMF-d<sub>7</sub>. Neben der deutlich dunkleren Färbung der rechten Probe ist auch zu erkennen, dass das gequollene Material (im Bild schwarz) ein wesentlich größeres Volumen einnimmt, als das Holz in der linken Probe. Auch die überstehende Lösung hatte im rechten Röhrchen eine klar erkennbare Färbung, während sie in der linken Probe nahezu farblos war. In beiden Fällen füllte das eingewogene modifizierte Holz zu Beginn der Heizphase nur die Rundung am Boden des NMR-Röhrchens aus. Die Zeit, die die Proben bei einer erhöhten Temperatur quellen mussten, betrug in der Regel einige Stunden. Eine Temperatur unter 100 °C brachte dabei keine befriedigenden Ergebnisse. Durchgeführte Versuche mit Zeiten von bis zu 48 Stunden bei 70 °C zeigten kaum eine Veränderung am Holz. Um eine Messung

im NMR-Spektrometer zu ermöglichen, wurde die Probe nach der Heizphase möglichst senkrecht aufbewahrt, damit sich der Feststoffanteil in der Probe absetzen konnte. Alternativ erfolgte eine Filtration der Probe mit einem Teflon-Spritzenfilter, der eine Porenweite von 0.45  $\mu\text{m}$  aufwies. Im Falle einer Filtration musste stets mit etwas deuteriertem Solvens der Filter nachgespült werden, um eine hinreichende Füllung der NMR-Röhrchen zu gewährleisten. Im Folgenden finden sich zunächst  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von vergleichbar vorbehandelten Proben, die mit [BMIM]Cl bzw. [EMIM]OAc präpariert wurden.



**Abbildung 7.5** –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von modifiziertem Holz in  $\text{DMSO-d}_6$ /[BMIM]Cl.



**Abbildung 7.6** – Vergrößertes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von modifiziertem Holz in  $\text{DMSO-d}_6/[\text{BMIM}]\text{Cl}$ .

Die beiden vorstehenden Abbildungen zeigen ein Protonen-Spektrum einer mit **36** modifizierten Holzprobe, die einem Gemisch aus  $[\text{BMIM}]\text{Cl}$  und  $\text{DMSO-d}_6$  als Lösungsmittel ausgesetzt wurde. Trotz einer Verweilzeit von 17 Stunden bei einer Temperatur von  $100\text{ }^\circ\text{C}$  war kaum ein Signal im Bereich der polymeren Kohlenhydrate ( $3 - 6\text{ ppm}$ ) bzw. Aromaten zu erkennen, das nicht der ionischen Flüssigkeit bzw. dem Dimethylsulfoxid zuzuordnen war. Erst bei sehr starker Vergrößerung (s. Abbildung 7.6) waren zwischen  $4.5$  und  $6.0\text{ ppm}$  sowie zwischen  $7.0$  und  $7.5\text{ ppm}$  sehr kleine Signale zu erkennen. Bedingt durch die hohen Signalintensitäten der ionischen Flüssigkeit musste für die Messung die Empfänger-Verstärkung sehr weit heruntergeregelt werden ( $\text{rg} = 10$  statt bis zu ca.  $900$ ). Trotz  $128$  Scans wurde nur ein sehr schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis der möglichen Signale aus dem modifizierten Material erhalten. Da bereits die Signale im Protonen-Spektrum sehr schwach waren, wurde kein Versuch unternommen, ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu erhalten.



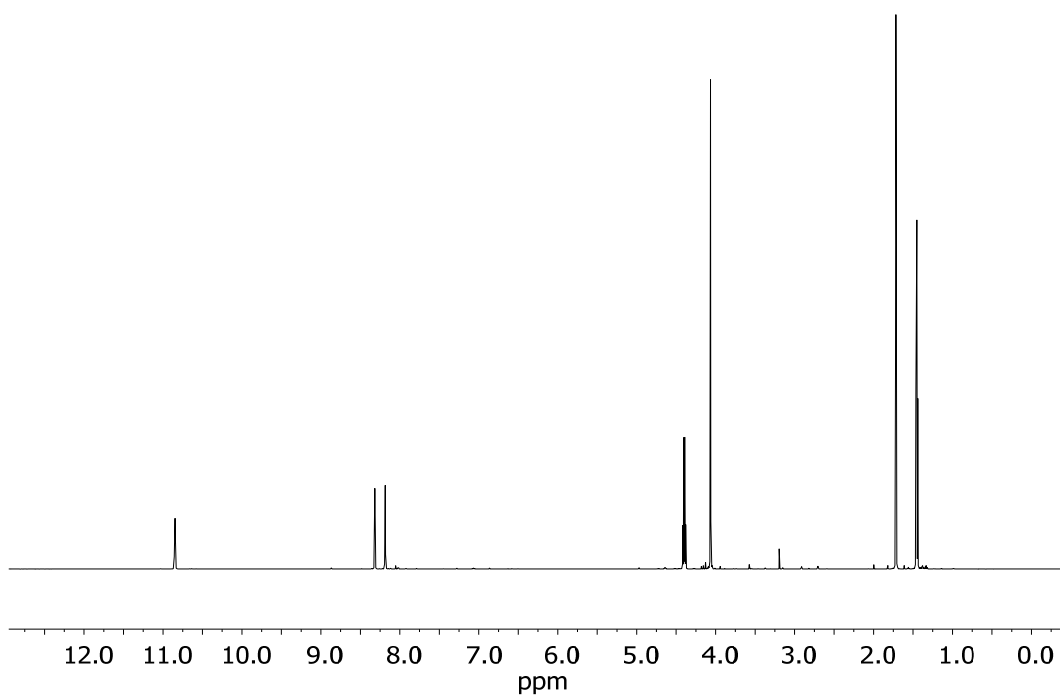


Abbildung 7.7 –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von modifiziertem Holz in  $\text{DMF-d}_7/[\text{EMIM}]\text{OAc}$ .

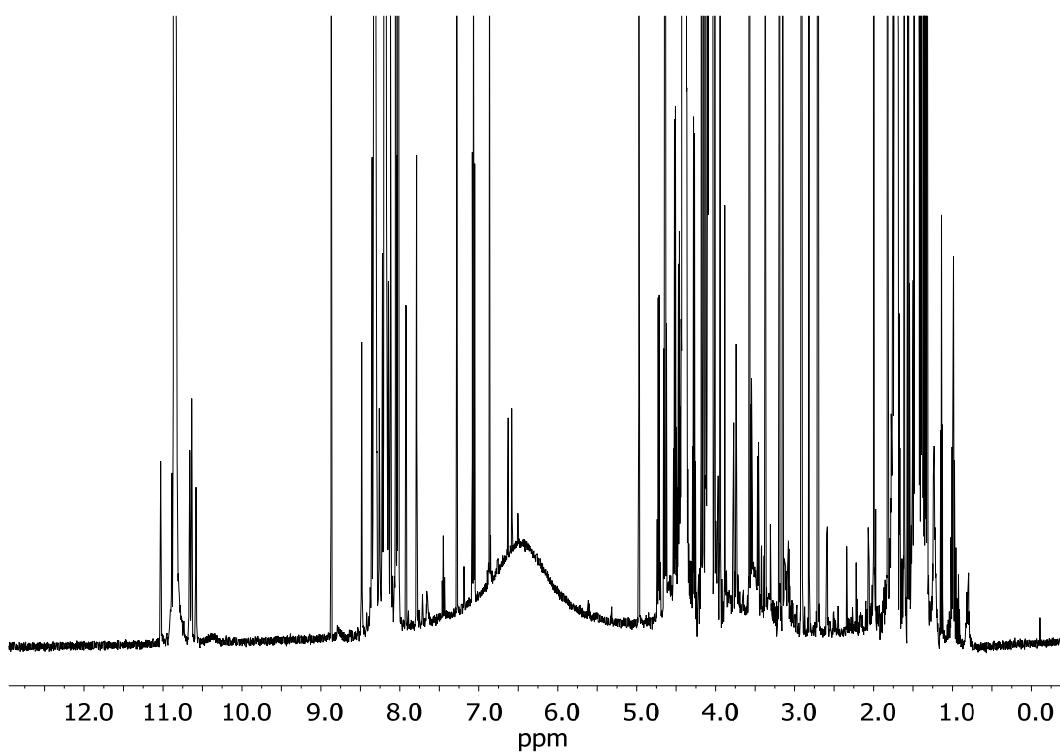
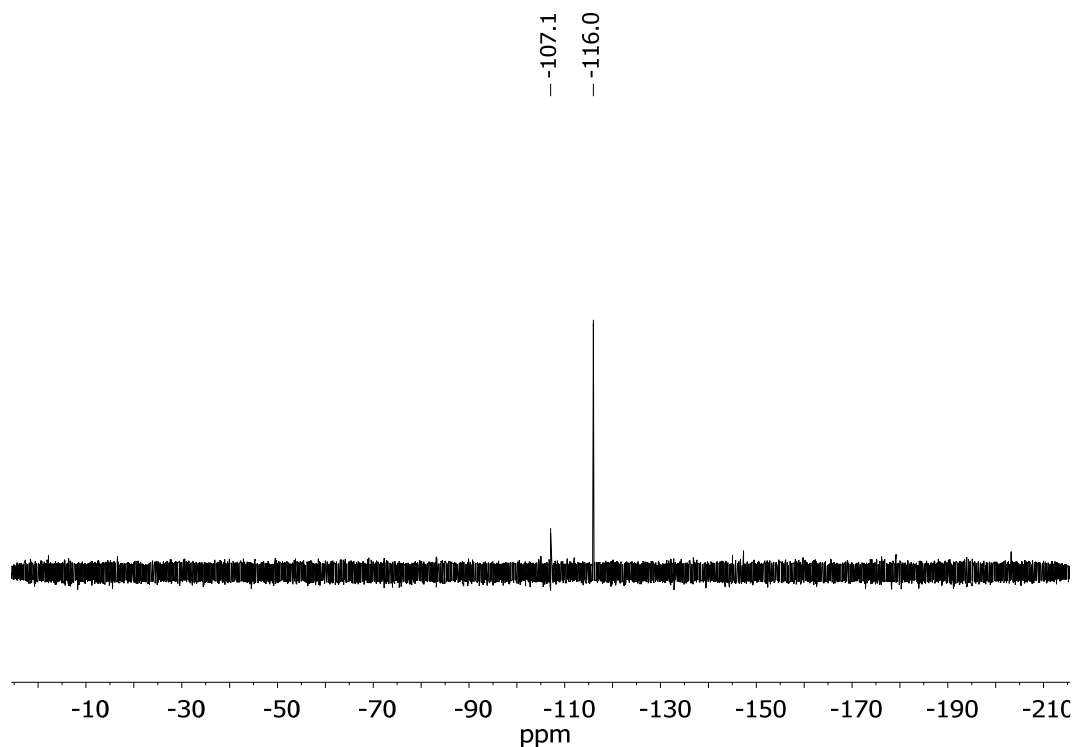


Abbildung 7.8 – Vergrößertes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von modifiziertem Holz in  $\text{DMF-d}_7/[\text{EMIM}]\text{OAc}$ .

Die vorhergehenden zwei Abbildungen zeigen ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von ebenfalls mit **36** modifiziertem Holz, das zur Quellung und Lösung einem Gemisch von  $\text{DMF-d}_7$  und

[EMIM]OAc ausgesetzt wurde. Erneut waren in dem nicht vergrößerten Spektrum nur die ionische Flüssigkeit und DMF-d<sub>7</sub> zu erkennen. Die Vergrößerung zeigte eine hohe Anzahl an kleineren Signalen, die sich erst während der Erwärmung der Probe auf 100 °C bildeten. Der sehr breite Peak im Zentrum des Spektrums war auf Wasser zurückzuführen.

Da die in Abbildung 7.8 gezeigte Vergrößerung sehr viele neue Signale offenbarte, wurde der Versuch unternommen, ein Fluor-NMR-Spektrum aufzuzeichnen. Dies gelang zwar, das Vorhandensein von zwei scharfen Signalen war jedoch enttäuschend (s. Abbildung 7.9). Neben dem großen Signal bei -116.0 ppm konnte ein kleineres bei -107.1 ppm detektiert werden. Erstgenanntes konnte durch Dotierungsexperimente als die freie 4-Fluor-substituierte Benzoesäure identifiziert werden. Der Ursprung des kleinen Signals konnte hingegen nicht geklärt werden. Für das gesuchte polymergebundene Material war das Signal mit einer Halbwertsbreite von ca. 14 Hz jedoch deutlich zu schmal.



**Abbildung 7.9** – <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von modifiziertem Holz in DMF-d<sub>7</sub>/[EMIM]OAc.

Neben dem Fluor-Spektrum erfolgte auch die Aufzeichnung eines Kohlenstoff-NMR-Spektrums. Da nach 4140 Scans noch keinerlei Anzeichen für Signale im Bereich der Polysaccharide vorhanden waren, wurde die in Abbildung 7.10 gezeigte Messung nicht weiter verfolgt.

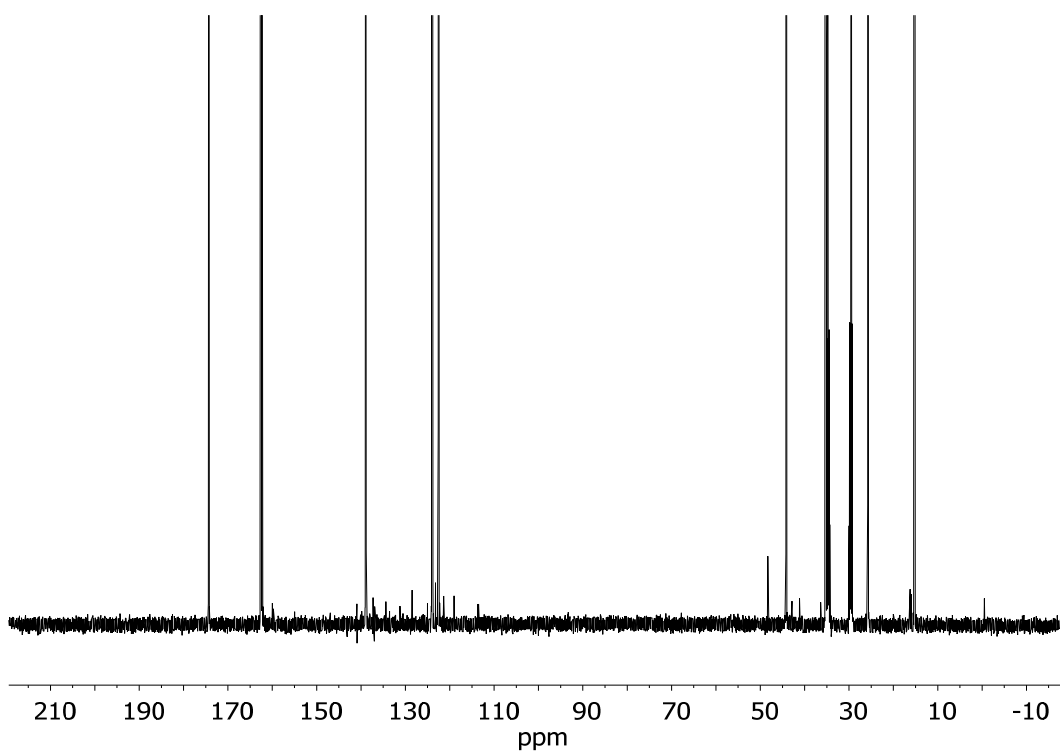


Abbildung 7.10 –  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von modifiziertem Holz in  $\text{DMF-d}_7/[\text{EMIM}]\text{OAc}$ .

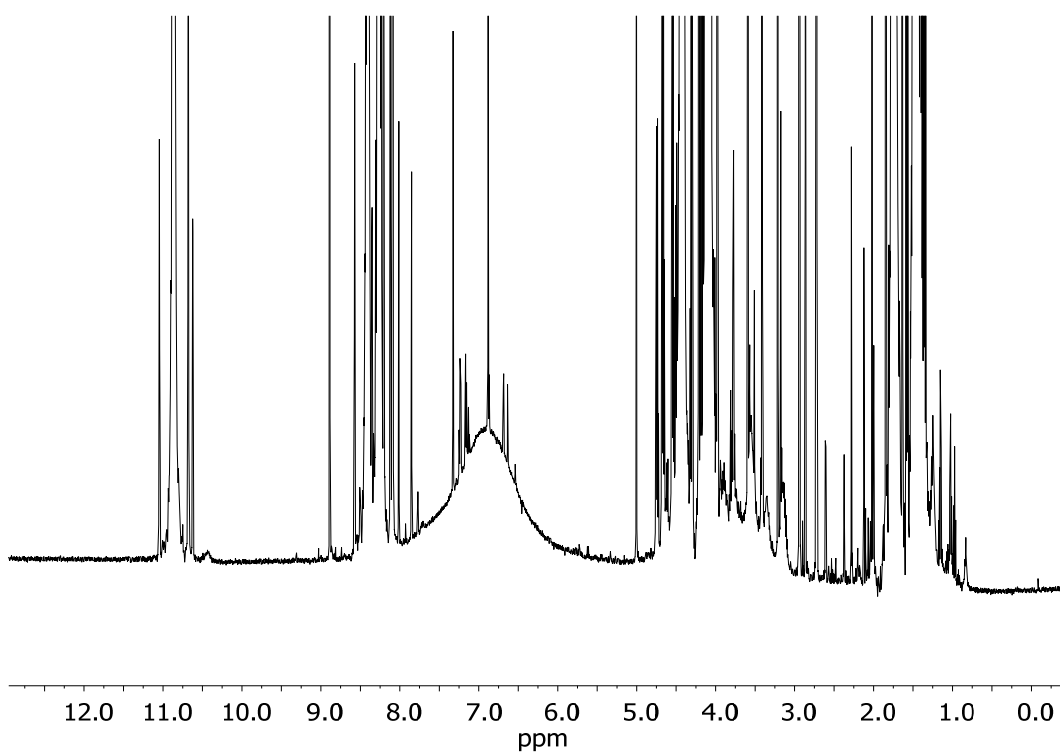
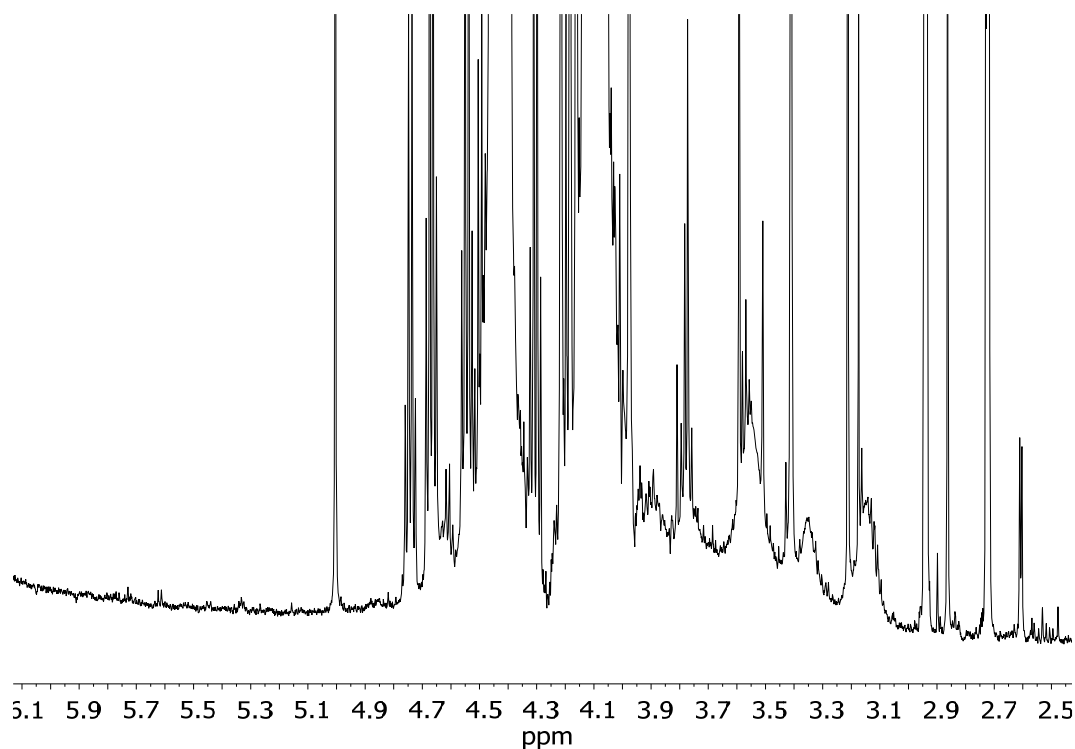


Abbildung 7.11 – Vergrößertes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von modifiziertem Holz in  $\text{DMF-d}_7/[\text{EMIM}]\text{OAc}$ .

Wurde die Temperatur während der Quellphase deutlich auf 120 – 140 °C erhöht, so konnten mit  $[\text{EMIM}]\text{OAc}$  Teilerfolge erzielt werden. Abbildung 7.11 zeigt ein vergrößertes

Protonenspektrum einer Probe, die ebenfalls mit **36** modifiziert wurde. Die Quellzeit betrug 16 h bei einer Temperatur von 120 °C und 4 h bei 160 °C. Die Probe verfärbte sich während dieser harschen Behandlung sehr dunkel und musste vor der NMR-Messung filtriert werden.

Betrachtete man den Bereich um 3.5 ppm näher (s. Abbildung 7.12), so fielen unweigerlich breite Signale auf. Diese entstammten mit großer Wahrscheinlichkeit gelösten Polysacchariden. Da diese Signale ein beträchtliches Signal-Rausch-Verhältnis aufwiesen, erfolgte die Messung eines  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Bereits nach 4096 Scans konnten im Kohlenhydratbereich Signale detektiert werden. Das in Abbildung 7.13 gezeigte Spektrum wurde jedoch mit einer Lorentz-Verbreiterung von 10 Hz prozessiert, um die Signale deutlicher vom Rauschen abzuheben.



**Abbildung 7.12** – Ausschnitt des vergrößerten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums aus Abbildung 7.11.

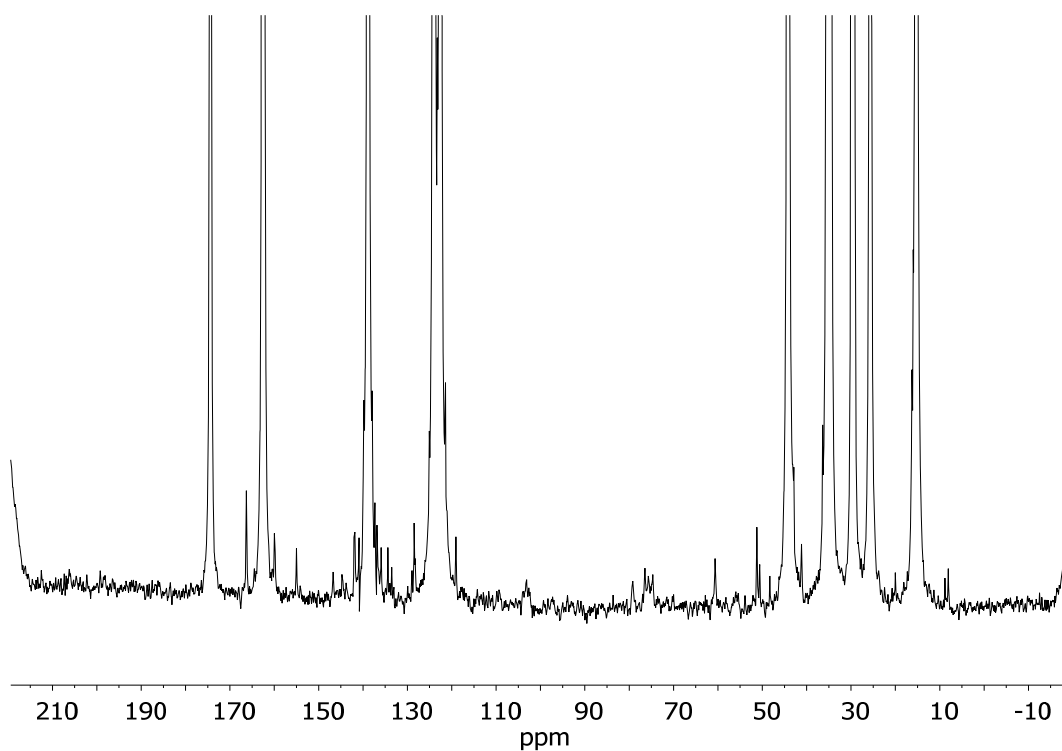


Abbildung 7.13 –  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von modifiziertem Holz in  $\text{DMF-d}_7/[\text{EMIM}]\text{OAc}$ .

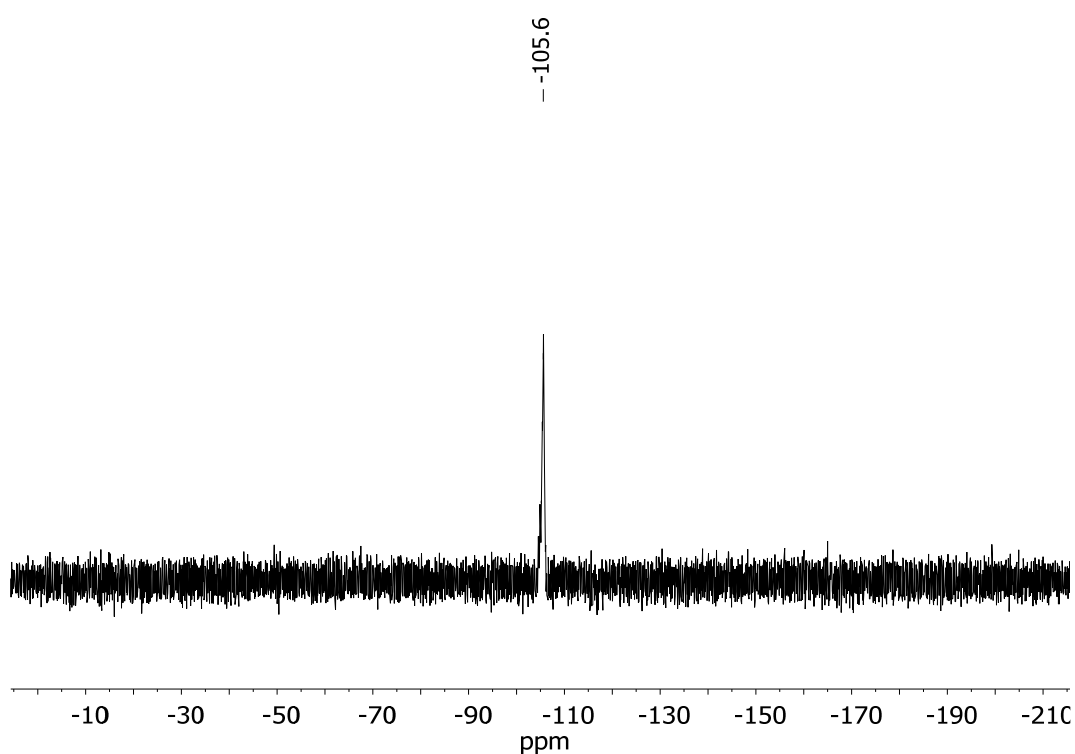
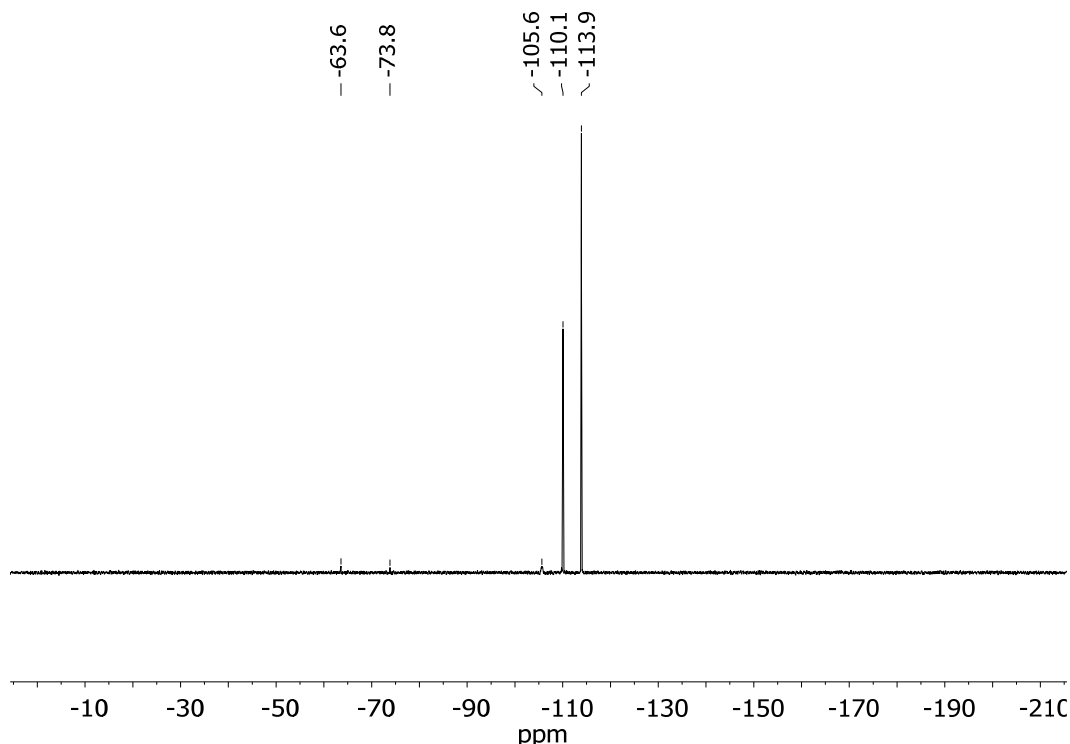


Abbildung 7.14 –  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von modifiziertem Holz in  $\text{DMF-d}_7/[\text{EMIM}]\text{OAc}$ .

Auch für diese Probe wurden  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren aufgezeichnet. Die vorangegangene Abbildung zeigt zunächst ein Spektrum, das nach wenigen Stunden Quellzeit aufgezeichnet

wurde (s. Abbildung 7.14), die nachfolgende ein Spektrum nach der vollen Quellzeit (s. Abbildung 7.15).

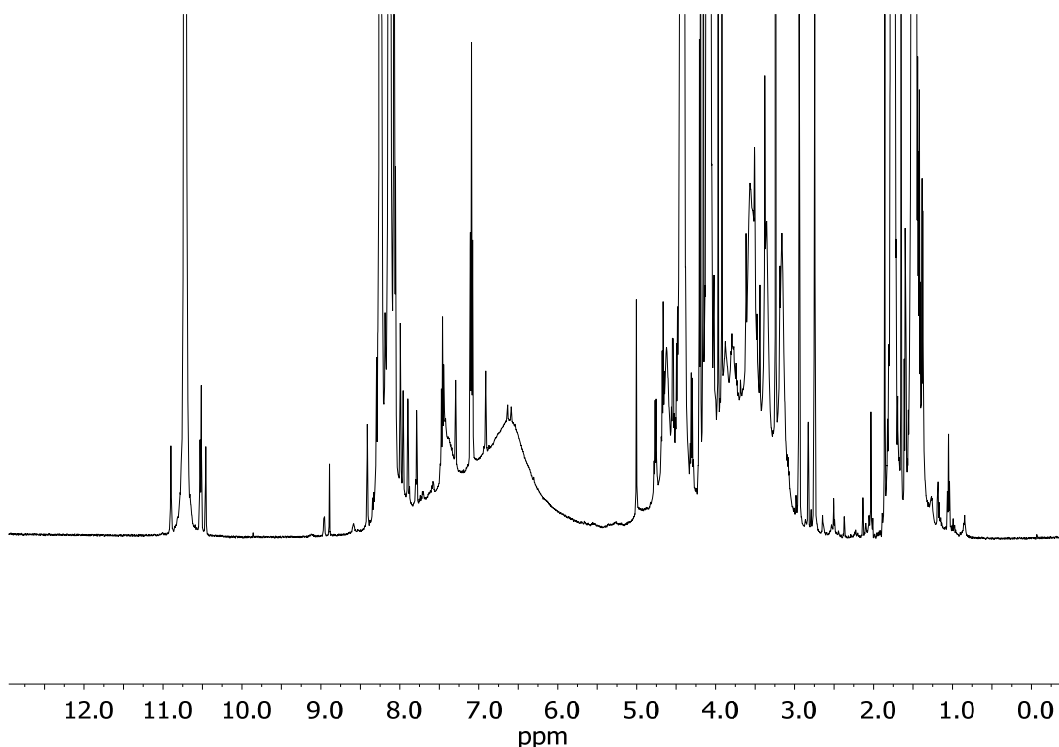


**Abbildung 7.15** –  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von mod. Holz in  $\text{DMF-d}_7/[\text{EMIM}]\text{OAc}$  nach voller Quellzeit und Dotierung mit **36**.

Absolut betrachtet wurde der Anteil am sehr breiten Signal in Abbildung 7.14 (-105.6 ppm, Halbwertsbreite ca. 350 Hz) nach der vollständigen Quellzeit deutlich kleiner. Weiterhin traten Signale bei -63.6, -73.8 und -110.1 ppm auf. Das Signal bei -113.9 ppm entstand durch Dotierung mit **36**. Es wurde angenommen, dass das Signal bei -110.1 ppm einem abgespaltenen 4-Fluorbenzoat-Anion entsprach, das in der Lösung vorlag. Die dafür notwendige Abspaltung vom Holz könnte durch die hohe Konzentration an Acetat-Anionen im Lösungsmittelgemisch hervorgerufen worden sein, die möglicherweise den zuvor aufgebauten aromatischen Ester am Holz im Sinne einer Umesterung substituierte. Von einem noch Polymer-gebundenen Material konnte nicht mehr ausgegangen werden, da die Halbwertsbreite mit ca. 14 Hz einen ähnlichen Wert aufwies, wie die zudotierte aktivierte Säure (ca. 15 Hz).

Zum Vergleich wurde auch mit **36** modifizierte Cellulose (QCO: 5.36 mmol/g) in einem Gemisch aus  $\text{DMF-d}_7$  und  $[\text{EMIM}]\text{OAc}$  gelöst. Bereits nach 2.5 h bei einer Temperatur von 100 °C konnte eine vollständige Lösung von ca. 30 mg des modifizierten Materials beobachtet werden. Das in Abbildung 7.16 als Übersichtsspektrum gezeigte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ließ sehr deutlich verbreiterte Signale zwischen 3.0 und 4.0 ppm sowie zwischen

7.0 und 8.0 ppm erkennen. Diese waren klar den Polysacchariden zuzuordnen. Allerdings war auch zu sehen, dass die aromatischen Signale jeweils ein scharfes Signal in sich trugen, das für angebundenes Material nicht zu erwarten war.



**Abbildung 7.16** – Vergrößertes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von modifizierter Cellulose in  $\text{DMF-d}_7/[\text{EMIM}]\text{OAc}$ .

Da das Signal-Rausch-Verhältnis dieser Probe bereits erfreulich hoch war, konnte mit einem vertretbaren Aufwand von 16k Scans ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gemessen werden (s. Abbildung 7.17). Da auch dieses sehr schöne Signale zeigte, wurde der Versuch unternommen, ein  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum zu messen, das in Abbildung 7.18 gezeigt ist.

Es ist deutlich zu erkennen, dass durch die hohen Kreuzsignalintensitäten der ionischen Flüssigkeit nahezu alle anderen Bereiche überdeckt wurden und eine Unterscheidung zwischen t1- bzw. t2-Rauschen und tatsächlichem Signal kaum möglich war. Ausnahmen bestanden für einige der Signale im Bereich der Polysaccharide (s. Abbildung 7.19) sowie für mindestens eins der aromatischen Protonensignale (s. Abbildung 7.20).

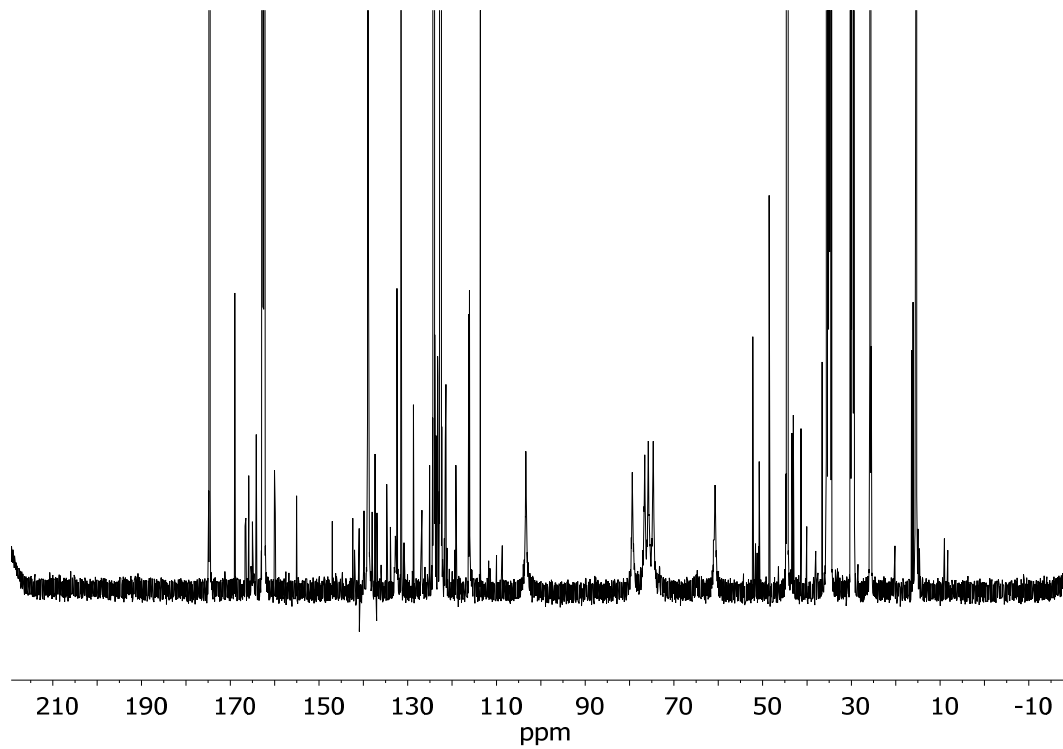


Abbildung 7.17 – Vergrößertes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von modifizierter Cellulose in  $\text{DMF-d}_7/[\text{EMIM}]\text{OAc}$ .

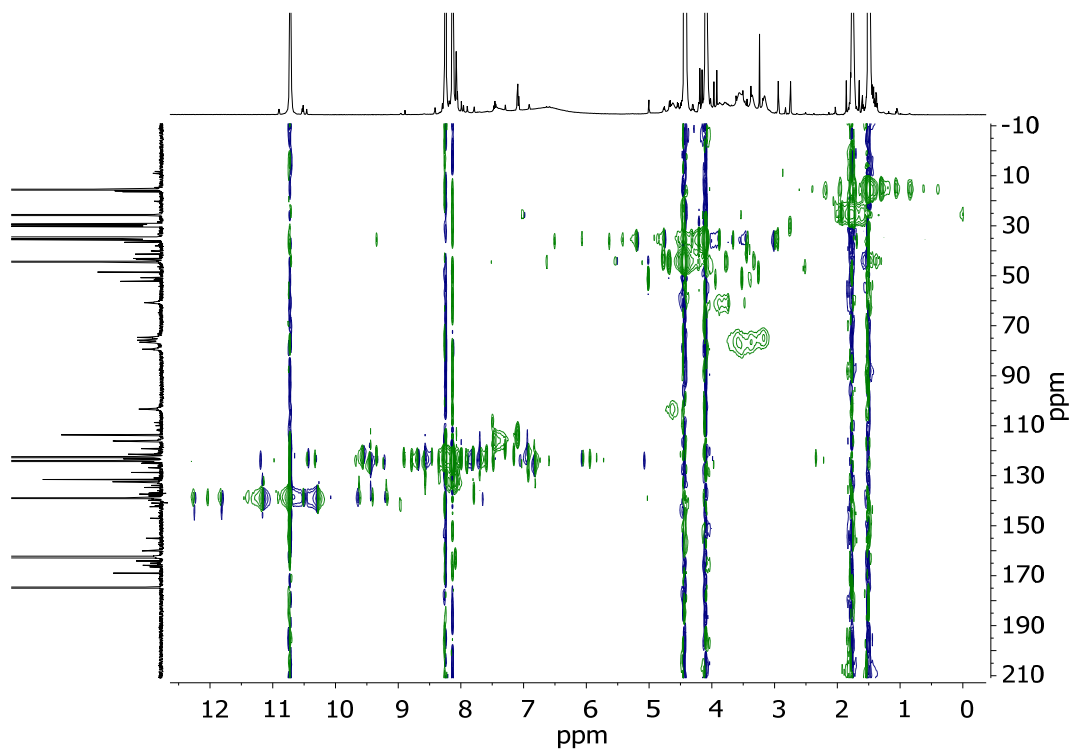


Abbildung 7.18 –  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum von modifizierter Cellulose in  $\text{DMF-d}_7/[\text{EMIM}]\text{OAc}$ .



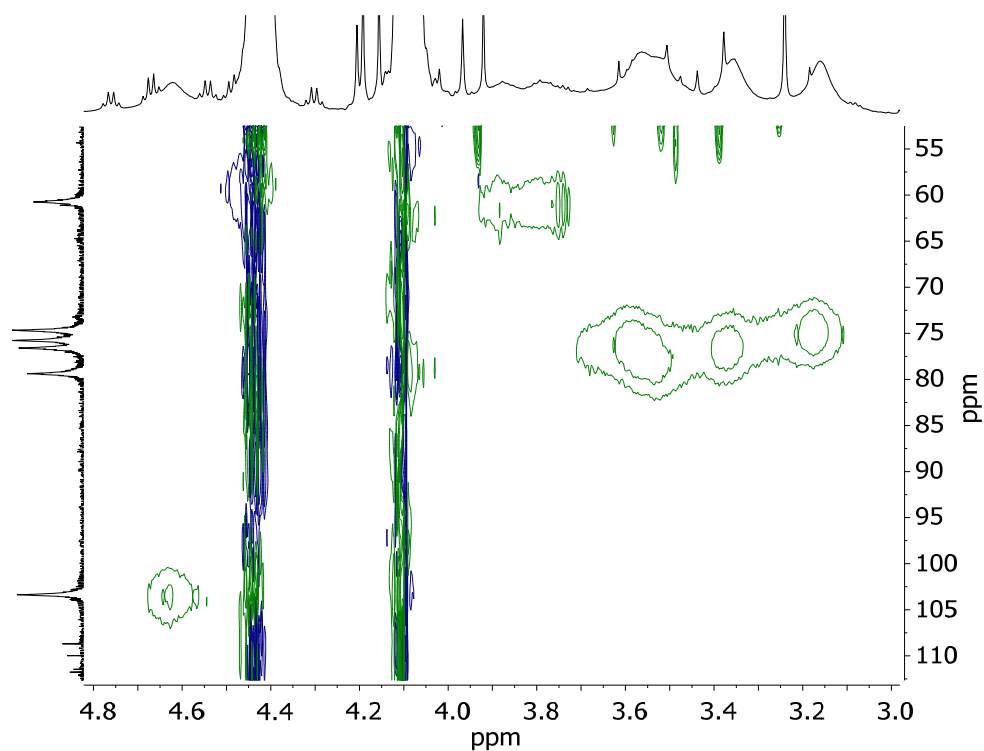


Abbildung 7.19 –  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum von modifizierter Cellulose in  $\text{DMF-d}_7$ /[EMIM]OAc (Zuckerbereich).

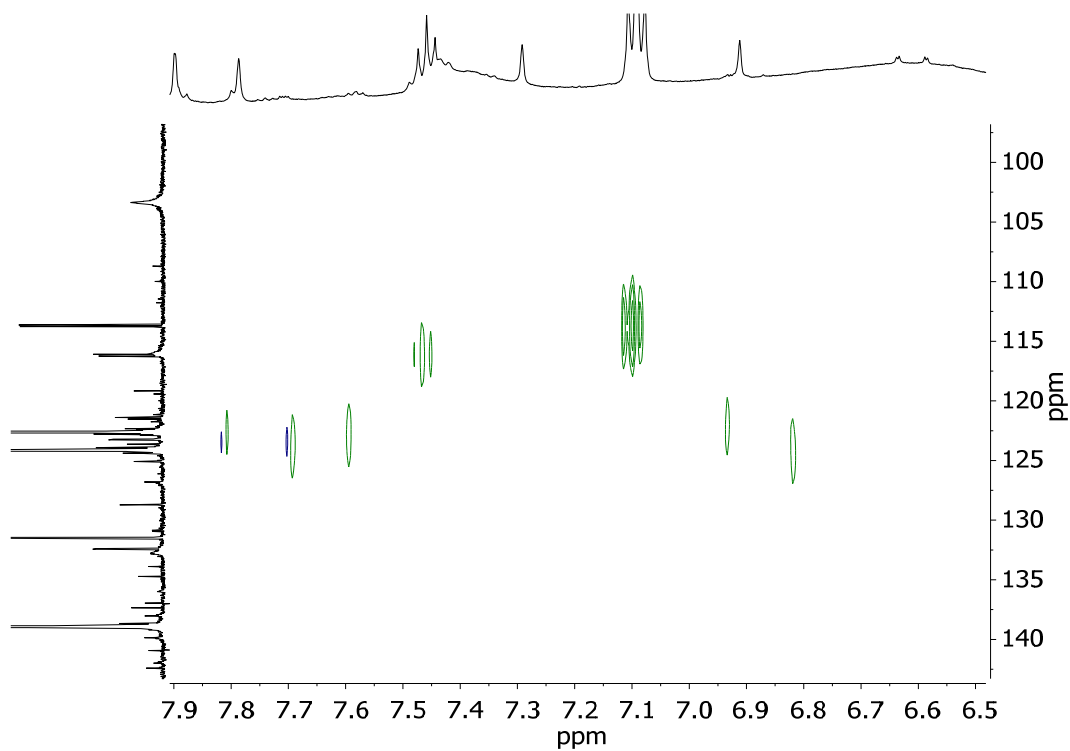
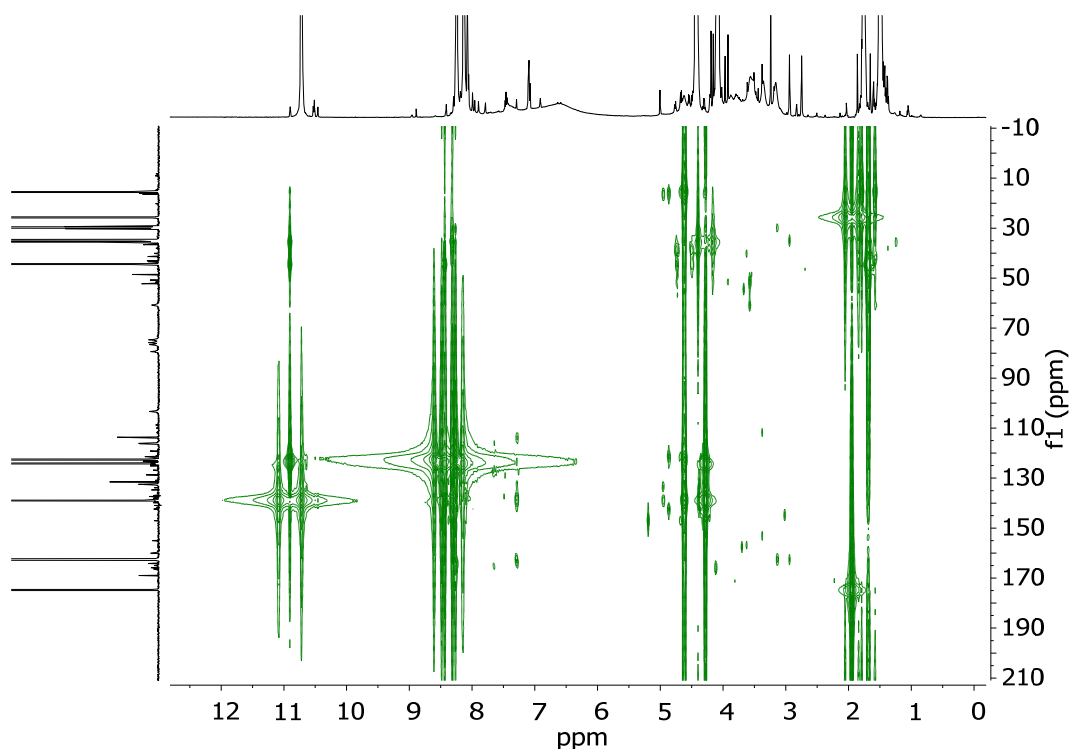


Abbildung 7.20 –  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum von modifizierter Cellulose in  $\text{DMF-d}_7$ /[EMIM]OAc (Aromatenbereich).

Trotz des bereits beträchtlichen Messaufwandes von über 17 Stunden (48 Inkremente mit je 768 Scans) stellte die erhaltene Auflösung nur ein absolutes Mindestmaß dar. Der Versuch, eine bessere Auflösung von 128 Inkrementen mit einem  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-Pulsprogramm zu kombinieren, scheiterte. Das nachfolgend gezeigte Spektrum konnte trotz der vergleichsweise hohen Messzeit von 58 h keineswegs als ausreichend bezeichnet werden. Die sehr großen Signale der ionischen Flüssigkeit stören im erheblich unempfindlicheren HMBC-Pulsprogramm noch sehr viel stärker als im HSQC. Eine Auflösung von Korrelationen aus dem Bereich der Polysaccharide hin zu Carbonyl-Kohlenstoffatomen war nicht möglich.



**Abbildung 7.21** –  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum von modifizierter Cellulose in  $\text{DMF-d}_7/[\text{EMIM}]\text{OAc}$ .

Im Wesentlichen zeigten die erhaltenen Spektren der modifizierten Cellulose-Probe dasselbe Bild wie die Untersuchungen von ROGERS.<sup>[17]</sup> Die hohen Anteile an ionischer Flüssigkeit in der Probe verhinderten jedoch einen Übergang von der eindimensionalen in die zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Gleichzeitig fand sich eine Übereinstimmung zwischen dem in Abbildung 7.11 gezeigten Spektrum von modifiziertem Holz und dem in Abbildung 7.16 dargestellten von modifizierter Cellulose. Dies legte den Schluss nahe, dass aus der Holzprobe zumindest Celluloseanteile erfolgreich in Lösung gebracht wurden. Da die erreichbare Konzentration aus modifizierten Holzproben noch erheblich kleiner war als die der gelösten modifizierten Cellulose, musste davon ausgegangen werden, dass eine Untersuchung von modifizierten Holzproben im Lösungs-NMR kaum sinnvoll durchgeführt werden konnte, sofern Gemische aus ionischen Flüssigkeiten und organischen Lösungsmitteln als

Solvenzien verwendet wurden. Maximal konnten eindimensionale Spektren mit erheblichem Aufwand generiert werden.

### **Lösungsversuche mit anderen Lösungsmitteln und Gemischen**

Neben den Versuchen mit ionischen Flüssigkeiten wurden auch verschiedene andere Präparationsmethoden für NMR-Proben getestet. Neben reinen organischen Lösungsmitteln kamen auch Gemische aus DMSO-d<sub>6</sub> und Lithiumchlorid sowie DMAc und Lithiumchlorid zum Einsatz.

Die reinen organischen Lösungsmittel konnten ausschließlich für die einzelnen Bestandteile oder deren Fragmente eingesetzt werden. Für modifizierte Cellulosen stellte sich Deuteriochloroform als das Solvens der Wahl heraus. In DMSO-d<sub>6</sub> konnten zwar ebenfalls Lösungen einer hinreichenden Konzentration erhalten werden, die sich allerdings sehr viel schlechter vermessen ließen. Wenngleich das Signal-Rausch-Verhältnis der Signale in einem guten Bereich blieb, konnten auch mit der besten Röhrchenqualität keine hinreichend schmalen Signale erhalten werden, um mehrdimensionale Spektroskopie zu betreiben.

Eine der wichtigsten Referenzsubstanzen für Polysaccharide ist Triacetylcellulose. Diese kann kommerziell als Granulat bezogen werden, ist an den drei freien Hydroxy-Funktionen mit Acetylresten verestert und weist eine äußerst gute Löslichkeit in Deuteriochloroform auf. Die gute Löslichkeit ermöglichte trotz des polymeren Charakters der Substanz problemlos die Messung aller klassischen 1D- und 2D-Messungen, deren Spektren in den folgenden Abbildungen gezeigt werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte die drei zu erwartenden Signale für Acetyl-Gruppen (je eins für Position 2, 3 und 6 am Glucose-Ring) um 2.0 ppm. Zwischen 3.0 und 5.5 ppm fanden sich die verbreiterten Signale der Polysaccharide. Entsprechend waren im <sup>13</sup>C-APT-NMR-Spektrum (s. Abbildung 7.23) je drei Carbonyl- und Acetyl-Signale zu beobachten. Das verwendete Pulsprogramm führte einen sog. Attached-Proton-Test durch. Quartäre Kohlenstoffsignale standen ebenso wie CH<sub>2</sub>-Gruppen im Spektrum nach unten, alle anderen nach oben. Das im Bereich der Zucker negativ auftretende Signal bei 62.0 ppm war ebenfalls plausibel – es handelte sich hier um die Position 5 im Glucose-Ring.<sup>[76]</sup>

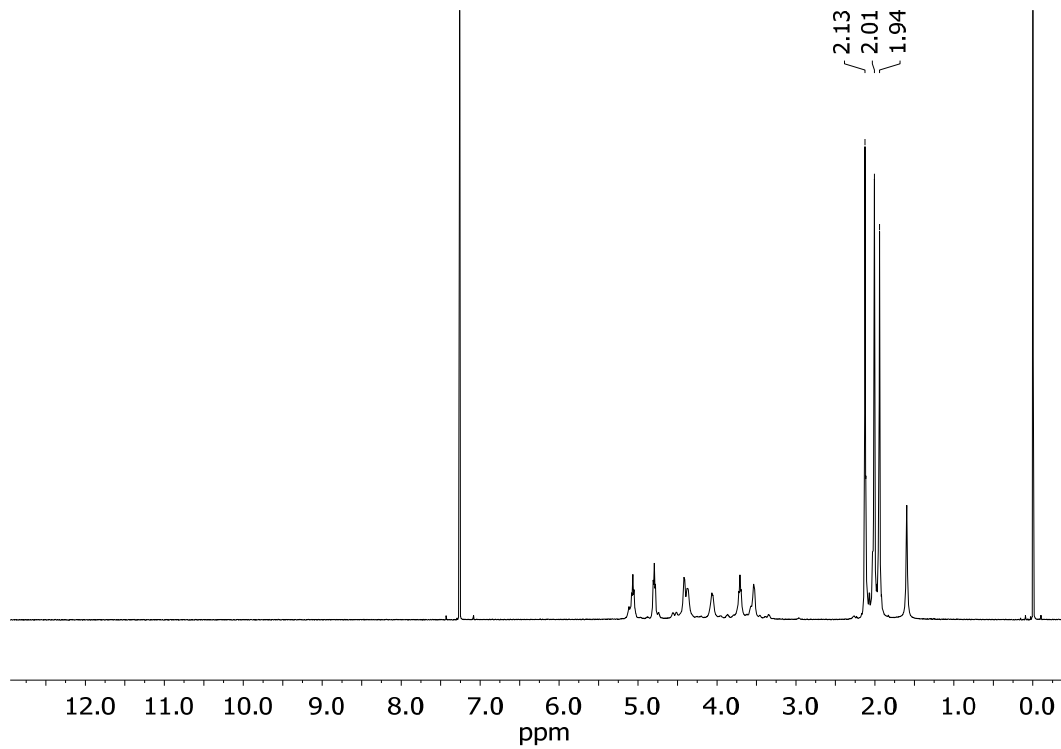


Abbildung 7.22 –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Triacetylcellulose in  $\text{CDCl}_3$ .

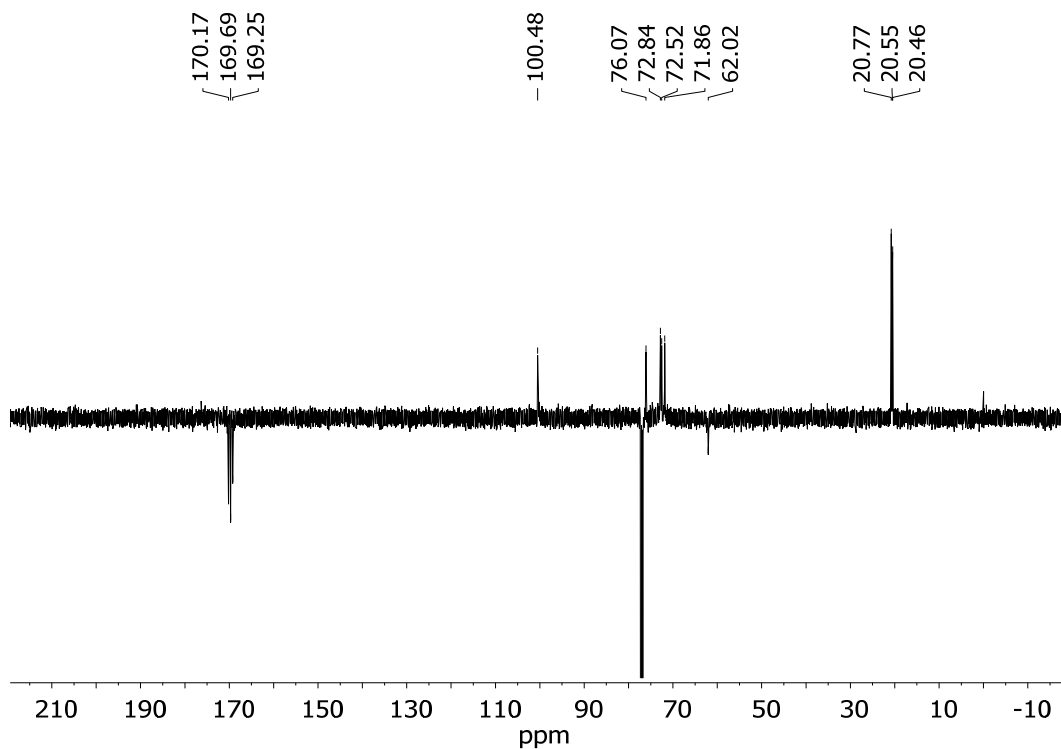


Abbildung 7.23 –  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR-Spektrum von Triacetylcellulose in  $\text{CDCl}_3$ .

Das vorstehende Paar an  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR-Spektren zeigt für ein Polymer ein beeindruckendes Signal-Rausch-Verhältnis. Daher konnte auch mit verhältnismäßig geringem

Aufwand sowohl ein  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC- als auch ein  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum erzeugt werden. Die dabei verwendeten Parametersätze entsprachen denen für typischerweise kleine organische Moleküle. Dies gilt insbesondere für die angenommenen Kopplungskonstanten. Die Scanzahlen mussten mit 64 (HSQC) bzw. 128 (HMBC) nur leicht erhöht werden.

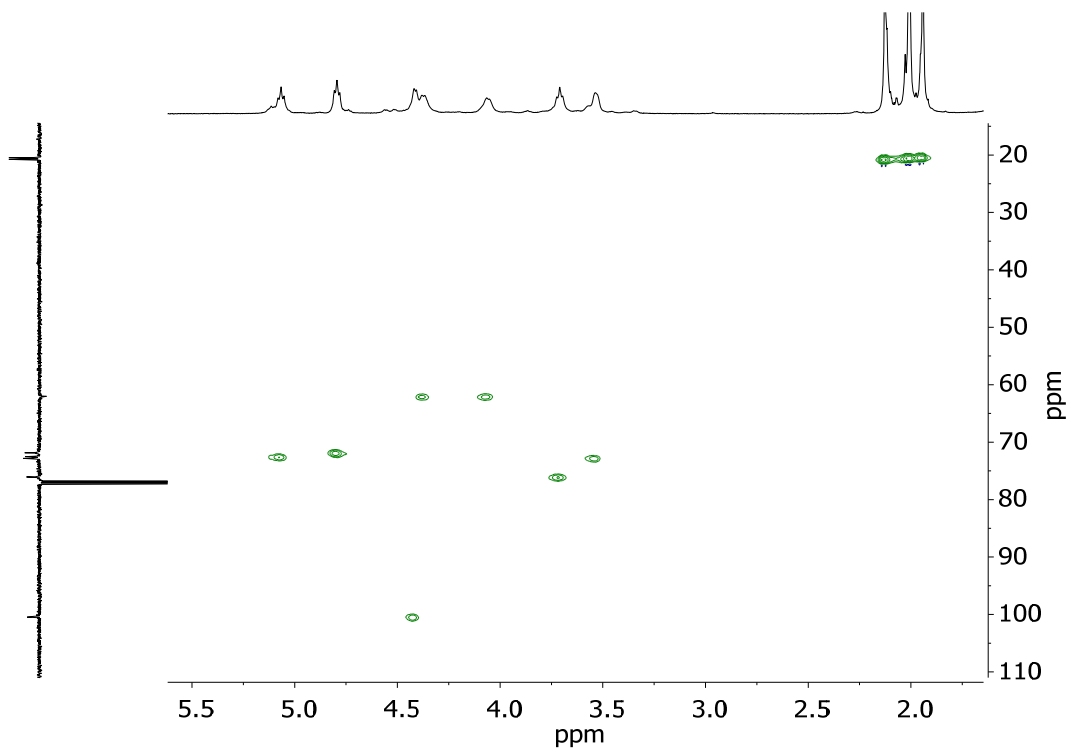
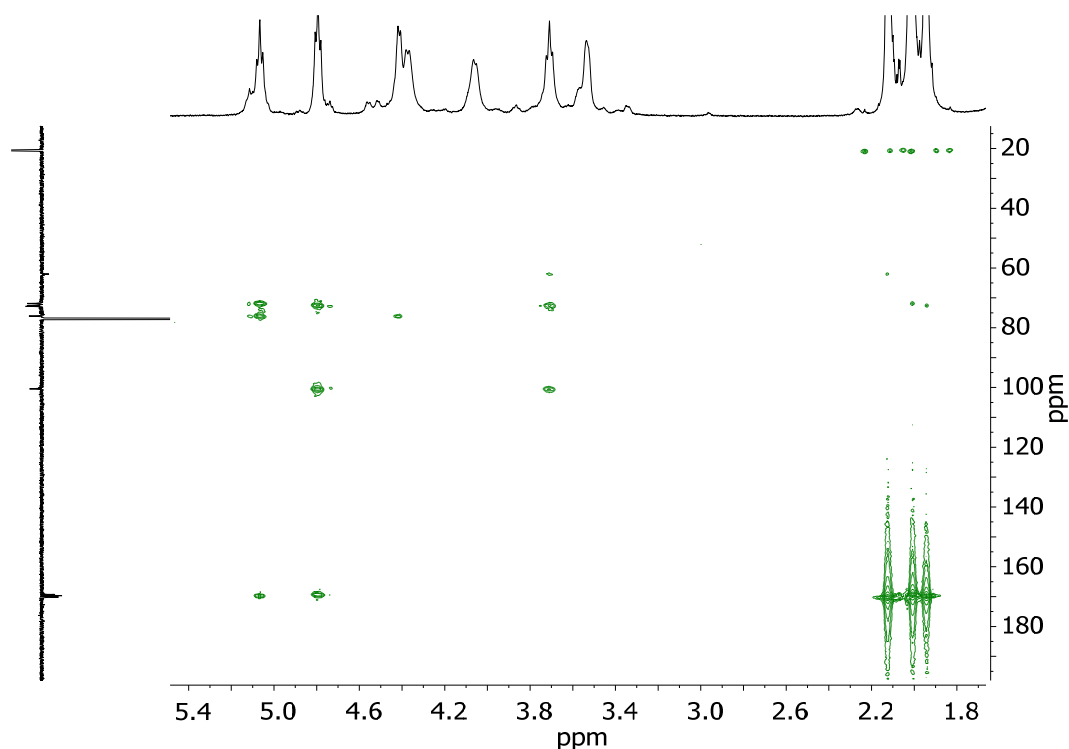


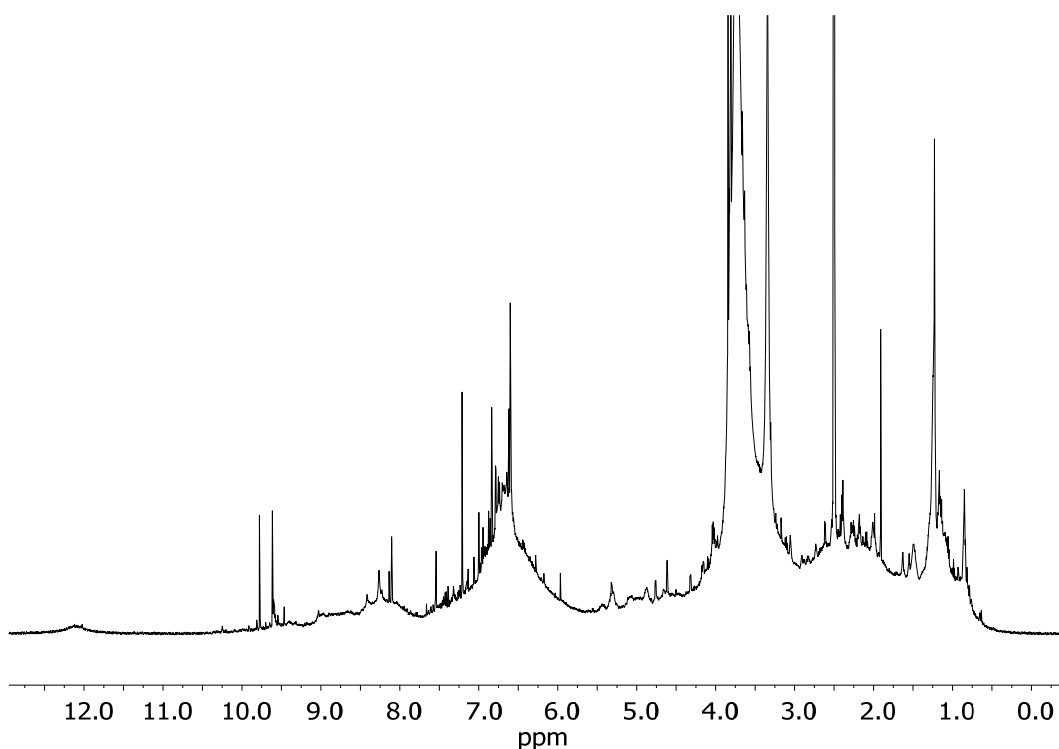
Abbildung 7.24 –  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum von Triacetylcellulose in  $\text{CDCl}_3$ .



**Abbildung 7.25** –  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum von Triacetylcellulose in  $\text{CDCl}_3$ .

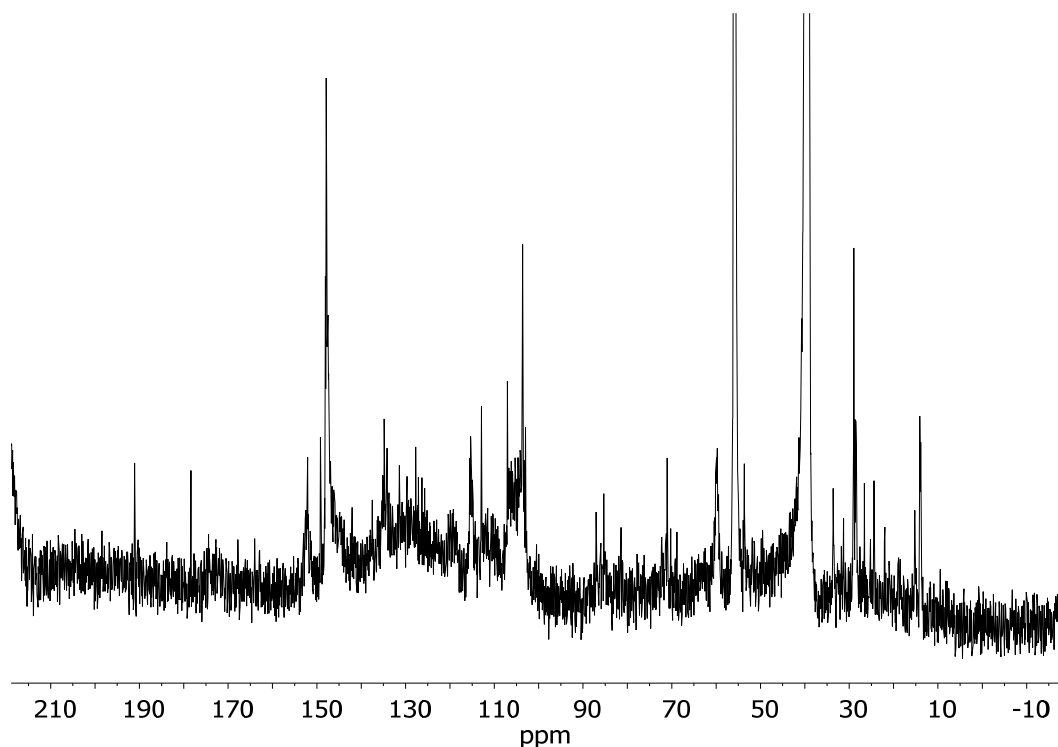
Die beiden vorstehenden 2D-Spektren zeigen eine gute Auflösung für Spektren von polymerem Material. Insbesondere zeigt das HMBC-Spektrum (s. Abbildung 7.25) erneut die Problematik von unempfindlicheren Pulssequenzen, da die Kreuzsignale der Acetyl-Gruppen bereits bei dieser noch verhältnismäßig einfachen Probe eine erhebliche Ausbreitung entlang der f1-Achse haben. Ebenfalls ist bemerkenswert, dass nur die Protonensignale bei 5.1 und 4.8 ppm ein Kreuzsignal zu den vorhandenen Carbonyl-Signalen zeigten. Da es sich nach dem HSQC-Spektrum bei beiden Signalen nicht um die Position 6 in der Polypyranose handelte, musste es stattdessen den Protonen der Positionen 2 und 3 zuzuordnen sein.

Eine weitere wichtige Referenzsubstanz ist Lignin, das ausschließlich durch die Extraktion mit warmen organischen Lösungsmitteln aus Pflanzenmaterial gewonnen wird. Derartiges Lignin wird auch als Organosolv-Lignin bezeichnet. Dieses ebenfalls kommerziell beschaffte Material weist eine dunkelbraune Farbe auf und löst sich in  $\text{DMSO-d}_6$ . Da das Lignin bereits deutlich weniger homogen ist als das zuvor beschriebene Cellulosetriacetat, ist die Aufnahme der Spektren deutlich erschwert.



**Abbildung 7.26** –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Organisol-Lignin in  $\text{DMSO-d}_6$ .

Das Protonenspektrum des Lignins zeigte sowohl erwartete als auch nicht erwartete Bereiche. Der Bereich zwischen 0.5 und 4.5 ppm wurde durch die zahlreichen  $\text{C}_3$ -Einheiten und Methoxy-Gruppen geprägt. Auch der Bereich der aromatischen Protonen entsprach den Erwartungen (s. Abbildung 1.7). Nicht erwartet wurden allerdings die besonders tief erscheinenden Signale bei bis zu 10.0 ppm. Trotz der sehr breiten Verteilung der Signale im Protonenspektrum konnte mit 16k Scans ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (s. Abbildung 7.27) gemessen werden. Auch bei diesem Spektrum musste erneut auf eine erhöhte Glättung der Grundlinie durch eine Lorentz-Verbreiterung von 5 Hz gesetzt werden, um die auftretenden Signale hinreichend von der Grundlinie abzuheben. Da auch das Kohlenstoff-Spektrum Signale weit im Tieffeld aufweist, könnte es sich bei den zuvor angesprochenen Signalen um 10 ppm im Protonen-Spektrum um aldehydische Resonanzen handeln.



**Abbildung 7.27** –  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Organosolv-Lignin in  $\text{DMSO-d}_6$ .

Das in Abbildung 7.28 gezeigte  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum zeigt trotz 64 Scans nur eine mäßige Qualität. Die Ursache könnte in der Breite der Signale im Protonenspektrum liegen und in der verwendeten Sampling-Technologie. Für dieses Spektrum wurde erstmalig das Non-Uniform-Sampling (kurz: NUS) eingesetzt, das es ermöglicht, ein zweidimensionales Spektrum aufzuzeichnen ohne die Notwendigkeit, jede einzelne Ebene zu messen. So kann bis zu 90% der benötigten Messzeit eingespart werden. Der verwendete Algorithmus basierte allerdings auf einer möglichst zufälligen Verteilung der Messpunkte über den Messbereich. Dies führte nicht zu einer idealen Rekonstruktion des gesamten Spektrums, sondern im ungünstigsten Fall zur Artefaktbildung oder dem Verschwinden von eigentlich vorhandenen Signalen.



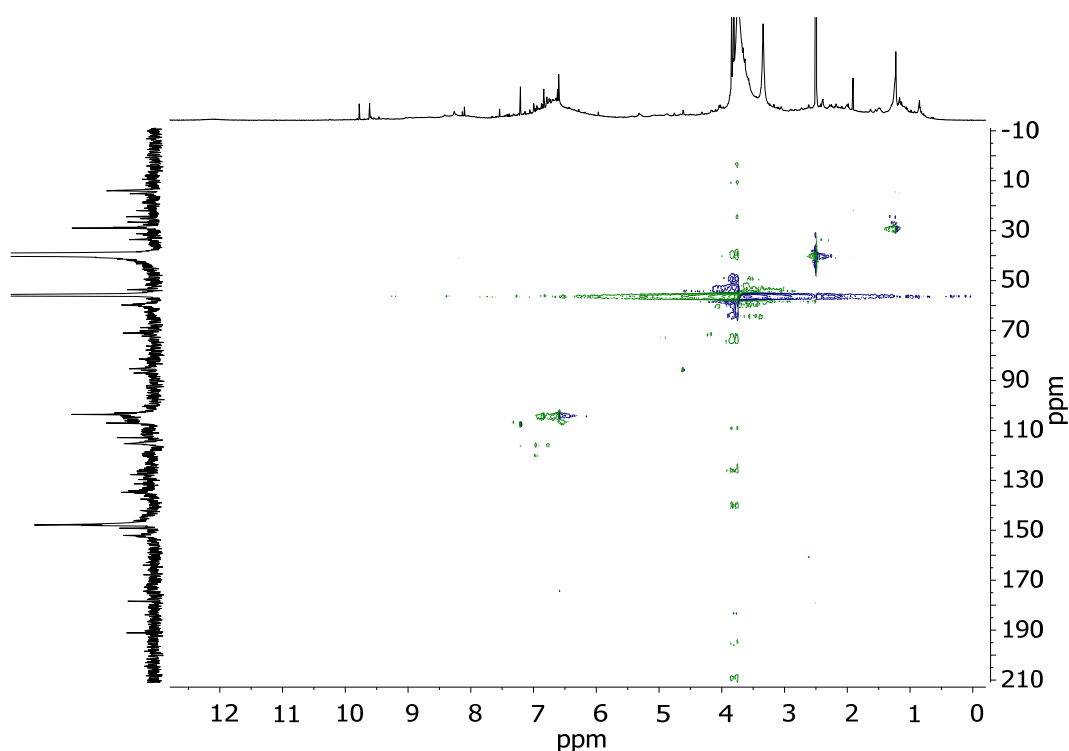
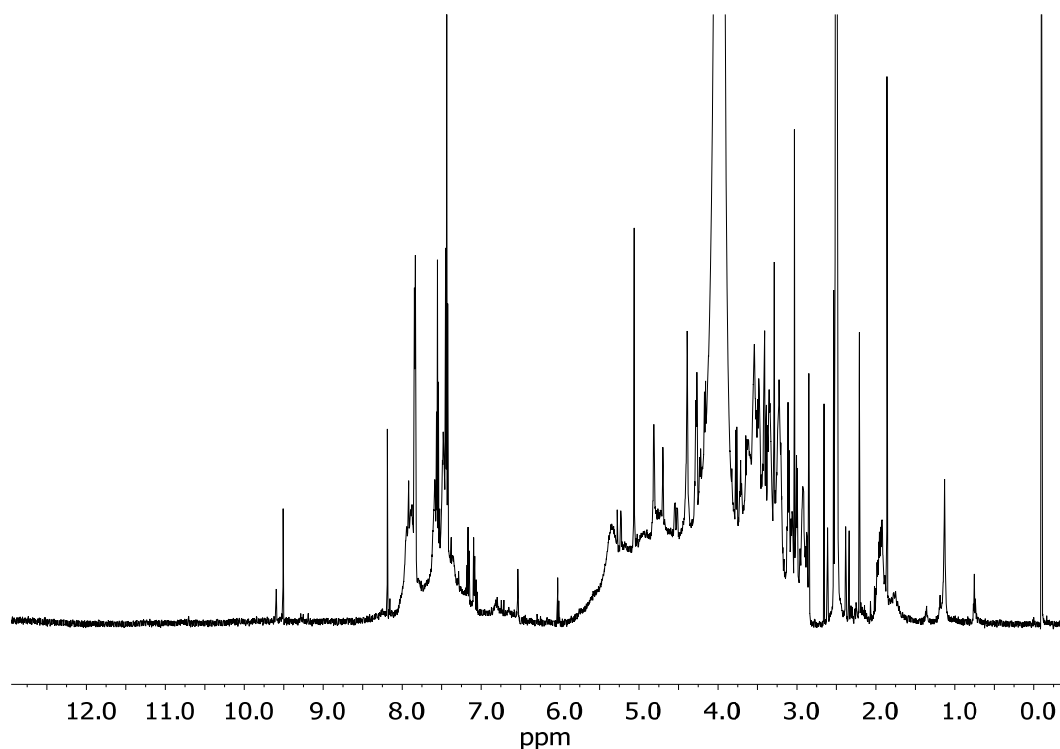


Abbildung 7.28 –  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum von Organisol-Lignin in  $\text{DMSO-d}_6$ .

Neben den Referenzsubstanzen wurde selbstverständlich auch mit modifizierten Holzproben in klassischen Lösungsmitteln sowie in Gemischen experimentiert. Bereits in der vorhergehenden Diplomarbeit konnten mit Gemischen aus DMSO und verschiedenen Lithium-Salzen (Lithiumchlorid, Lithiumacetat und Lithiumformiat) erfolgreich eindimensionale Spektren mit guten Signal-Rausch-Verhältnissen erzeugt werden.<sup>[60]</sup> Die Aufnahme von zweidimensionalen Spektren konnte jedoch zu keinem Zeitpunkt erfolgreich abgeschlossen werden. Aus den Experimenten mit den ionischen Flüssigkeiten war bereits bekannt, dass die recht geringe Empfindlichkeit der HMBC-Spektren ein entscheidendes Problem darstellt.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten schließlich erfolgreich die zuvor bezeichneten Probleme der Signalintensitäten ausgeräumt werden: Der verfolgte Ansatz war die Verwendung von Isotopen-angereicherter Benzoesäure als Modifizierungsreagenz. Die Anreicherung von  $^{13}\text{C}$  an der Carbonyl-Position erhöhte die Detektierbarkeit nahezu um einen Faktor 100, da die natürliche Häufigkeit am  $^{13}\text{C}$ -Isotop bei lediglich einem Prozent liegt und ausschließlich dieses NMR-aktiv ist. Die Modifizierung der Holzproben mit dem Benzotriazolyl-aktivierten Derivat **40** folgte im Wesentlichen dem üblichen Ablauf für Holzchips. Der einzige Unterschied bestand in der eingesetzten Menge an aktivierter Säure, die für die Modifizierung auf 10.5 mmol je Gramm Holz erhöht wurde. Die erreichte Gewichtszunahme von 15.3% (QCO: 1.46 mmol/g) ist ein sehr guter Wert. Ein Anteil von ca. 100 mg des modifizierten Holzchips wurde wie oben beschriebenen gemahlen.

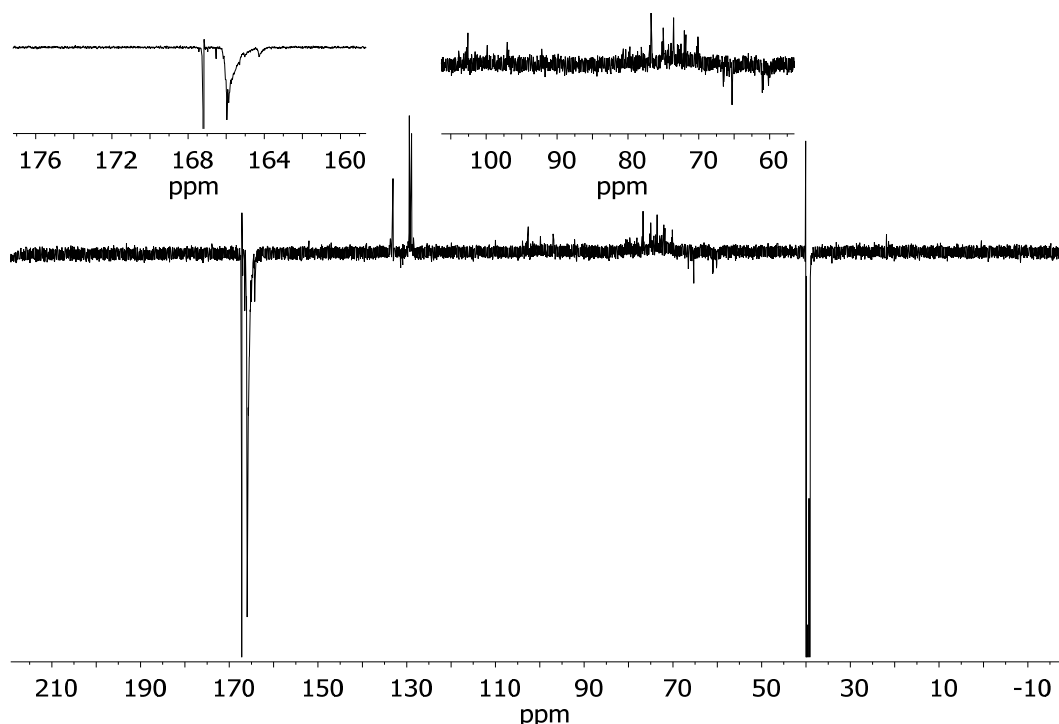
Ca. 10 mg des erhaltenen Holzmehls wurden in ein möglichst hochwertiges NMR-Röhrchen (Wilmad 535-PP-7) gegeben und dieses mit DMSO- $d_6$  auf die übliche Füllhöhe aufgefüllt. Im Anschluss wurden ca. 25 mg getrocknetes Lithiumchlorid zugesetzt. Der Lösungsvorgang wurde innerhalb von 14 h bei einer Temperatur von 140 °C durchgeführt. Die weiteren Messungen erfolgten direkt mit der entstandenen Probe ohne weitere Filtration. Das modifizierte Holz reduzierte sich in der Menge, konnte aber nicht vollständig aufgelöst werden. Da das Protonen-Spektrum in Abbildung 7.29 jedoch sowohl erhebliche aromatische als auch saccharidische Anteile erkennen lässt, konnte von der tatsächlichen spektroskopischen Betrachtung des Analyten „Holz“ ausgegangen werden.



**Abbildung 7.29** –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von mit **40** modifiziertem Holz in DMSO- $d_6$ /LiCl.

Neben dem sehr empfindlichen Kern  $^1\text{H}$  lag das besondere Interesse selbstverständlich auf dem deutlich weniger empfindlichen  $^{13}\text{C}$ . Auch dieses Spektrum konnte – wenn auch mit erheblichem Aufwand von 24k Scans – erhalten werden. Das in Abbildung 7.30 dargestellte  $^{13}\text{C}$ -DEPTQ-Spektrum enthält neben einer Übersicht auch zwei vergrößerte Bereiche. Der erste vergrößerte Bereich zeigt die Signale der Carbonyl-Funktionen. Neben einem sehr breiten Signal waren auch zwei scharfe Resonanzen zu erkennen. Davon war eine sehr groß, die andere deutlich kleiner und zwischen den beiden großen Signalen aufzufinden. Da polymere Analyten – wie bereits im Zuge der Fluor-NMR-Spektren erwähnt – keine scharfen Resonanzen ergeben, musste es sich auch im Falle der beiden zuvor bezeichneten um niedermolekulares Material handeln. Auch der übliche Bereich der Polysaccharide (s. zweite

Vergrößerung) trug sowohl CH<sub>2</sub>-Gruppen als auch CH- oder CH<sub>3</sub>-Funktionalitäten. Dies entsprach den üblichen Gegebenheiten.

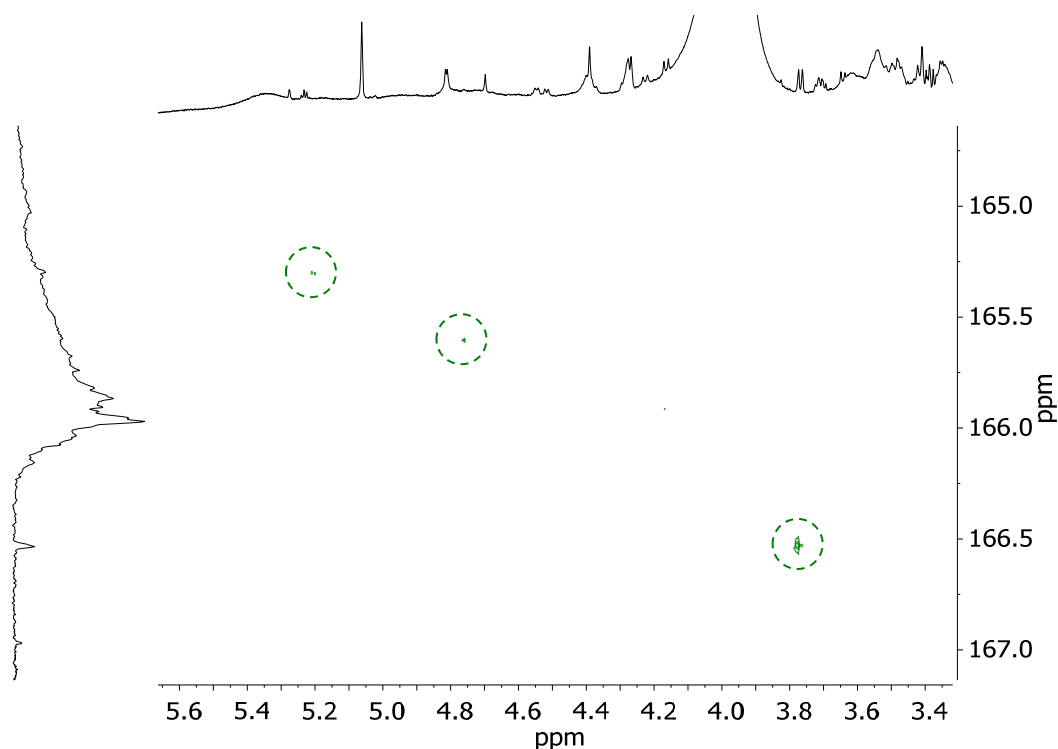


**Abbildung 7.30** – <sup>13</sup>C-DEPTQ-NMR-Spektrum von mit **40** modifiziertem Holz in DMSO-d<sub>6</sub>/LiCl.

Mit den beiden gezeigten eindimensionalen NMR-Spektren als vielversprechende Ausgangslage wurde ein bandselektives <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HMBC-Spektrum gemessen, das sich auf den Carbonylbereich konzentrierte. Die Messzeit für das Spektrum betrug über 114 Stunden – und das, obwohl bereits NUS mit nur 10% gemessenen Datenpunkten eingesetzt wurde. Würde ein äquivalentes Spektrum mit klassischen Sampling-Strategien gemessen, wären ca. 1150 h (was fast 48 Tagen entspricht!) an Messzeit aufzuwenden. Eine so lange Messung ist schon durch Geräteparameter (wie die Feld-Drift) nicht durchführbar. Die Prozessierung des Spektrums erfolgte durch ein Programm, das die Arbeitsgruppe von WAGNER entwickelt hat.<sup>[77]</sup> Die eingesetzte Sampling-Strategie entstammt ebenfalls der genannten Arbeitsgruppe und folgt einer Poisson-Gap-Verteilung.<sup>[78]</sup>

Das in Abbildung 7.31 dargestellte HMBC-Spektrum wies trotz des enormen Aufwandes (2800 Scans je Inkrement) nur eine gerade ausreichende Höhe des Signal-Rausch-Verhältnisses auf. Im Spektrum konnten drei relevante Signale ausgemacht werden: Das Kreuzsignal zu ca. 3.8 ppm Protonenverschiebung war das stärkste. Dieses war mit großer Wahrscheinlichkeit nicht an das Holz gebunden, da es nur eine der <sup>13</sup>C-Resonanzen geringer Halbwertsbreite als Kopplungspartner hatte. Die Verschiebung des Protonensignals und verschiedene

Shift-Vorhersagen [ACD/C+H NMR Predictors and DB 2012:  $^1\text{H}$  (Methoxy): 3.90 ppm,  $^{13}\text{C}$  (Carbonyl): 166.4 ppm; PerkinElmer ChemBioDraw 13.0.0.3015:  $^1\text{H}$  (Methoxy): 3.89 ppm,  $^{13}\text{C}$  (Carbonyl): 165.9 ppm] legten den Schluss nahe, dass es sich bei der signalverursachenden Spezies um einen Methylester der markierten Benzoessäure handelte.



**Abbildung 7.31** –  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum (bandselektiv) von mit **40** modifiziertem Holz in  $\text{DMSO-d}_6/\text{LiCl}$ .

Dieser konnte sich leicht bilden, wenn das Holz bei den vergleichsweise hohen Temperaturen während des Lösungsvorgangs Methanol (sc. historisch als „Holzgeist“ bezeichnet) freisetzte und dieser mit den modifizierten Holzpositionen reagierte. Die beiden anderen Signale waren jedoch klar modifiziertem Holz zuzuordnen. Das Signal zu 4.8 ppm Protonenverschiebung könnte dabei sowohl zu einem Lignin- als auch zu einem Zucker-Fragment gehören. Das galt nicht für das Kreuzsignal mit der Protonenfrequenz von 5.2 ppm. Dieses war eindeutig einer polymeren Kohlenhydratstruktur zuzuordnen. Damit wurde in dem vorliegenden Spektrum der Beweis erbracht, dass die Cellulose an Position 2 oder 3 angegriffen wird. Die Vergleichsexperimente mit Triacetylcellulose konnten zeigen, dass die Protonen der veresterten Position 6 der Cellulose um 4.3 ppm erscheinen. Darüber hinaus war der Hinweis auf Modifizierung der Lignin-Strukturen enthalten. Zugehörige Shift-Vorhersagen [ACD/C+H NMR Predictors and DB 2012:  $^1\text{H}$  (Methylen): 4.85 ppm,  $^{13}\text{C}$  (Carbonyl): 166.1 ppm]

gaben für eine Verschiebung von 4.8 ppm die in Abbildung 7.32 hervorgehobene veresterte Gruppe als mögliche Angriffsposition für das Lignin an.

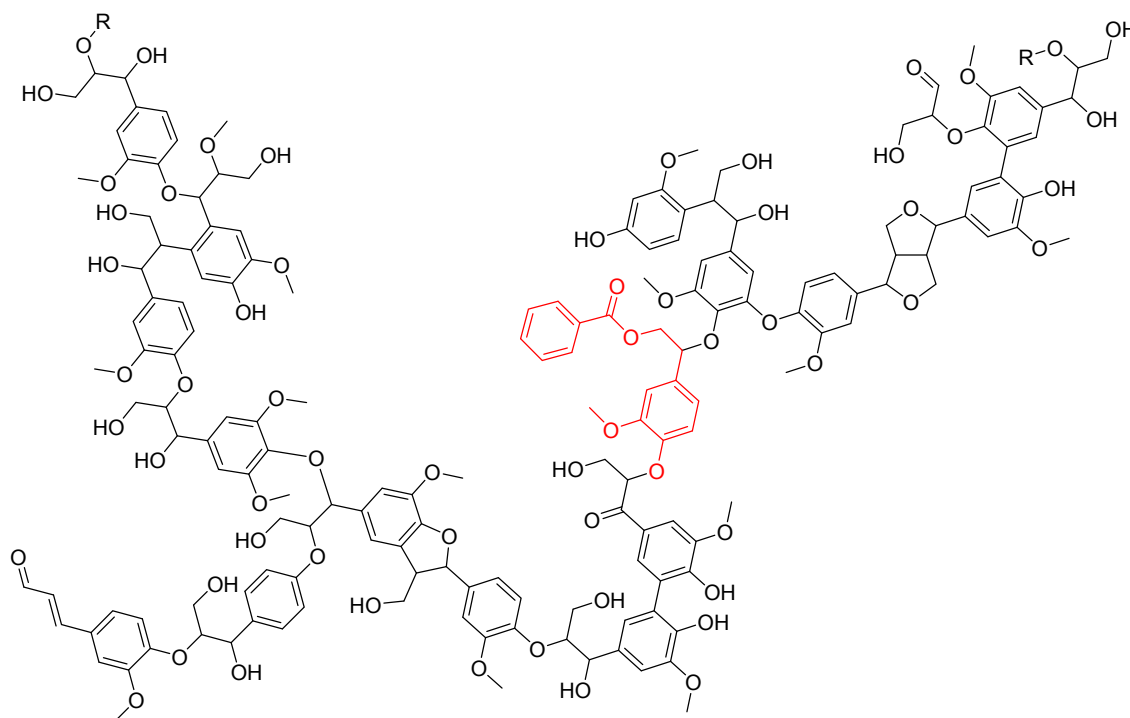


Abbildung 7.32 – Lignin-Ausschnitt mit möglicher veresteter Position.

### 7.3 Bestimmung von Diffusionskonstanten

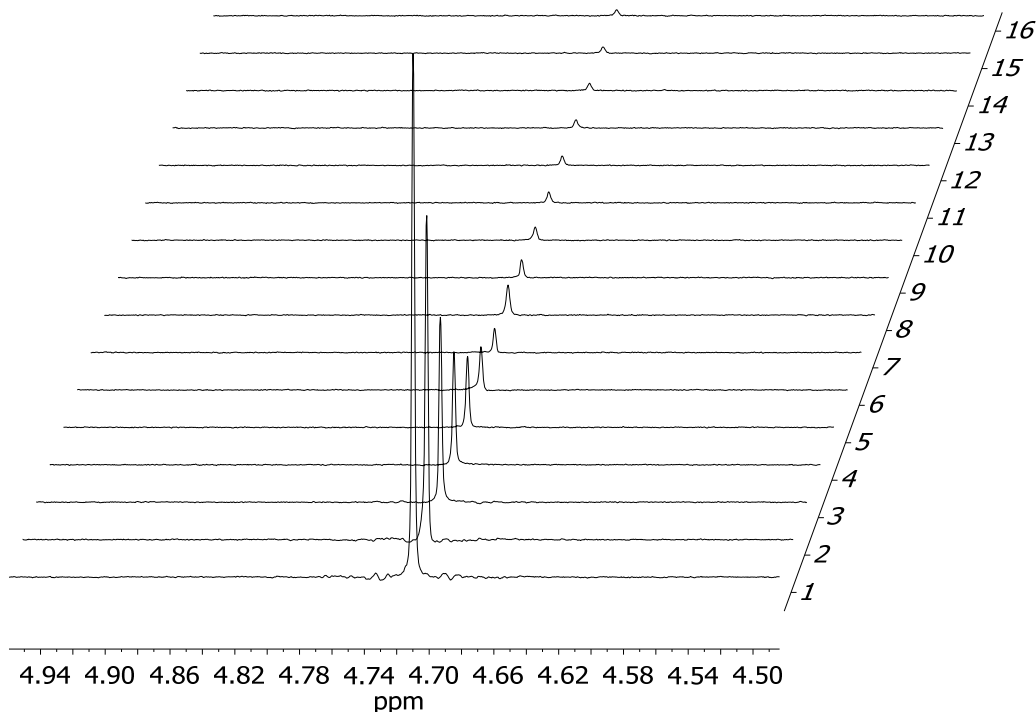
Die Bestimmung der Diffusionskonstanten erfolgte ebenfalls im NMR-Spektrometer. Die aus der Polymerchemie stammende Technik der DOSY-Spektroskopie (**D**iffusion **O**rdere**S**pectroscopy) ermöglicht die Messung von Diffusionskonstanten im NMR durch gezielte Dämpfung von Signalen mit Gradientenpulsen. Durch das Abklingverhalten der Signale kann mittels Formel 7.1 unmittelbar auf die Diffusionskonstante der betreffenden Komponente zurückgeschlossen werden.  $I_0$  bezeichnet dabei die ungedämpfte Referenzintensität,  $D$  den Diffusionskoeffizienten,  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis des beobachteten Kerns,  $g$  die Gradientenstärke,  $\delta$  die Gradientendauer und  $\Delta$  die Diffusionszeit.<sup>[79]</sup>

$$I = I_0 e^{-D\gamma^2 g^2 \delta^2 \frac{\Delta - \delta}{3}}$$

Formel 7.1 – Formale Grundlage für die DOSY-Spektroskopie.

Da die vom Gerätehersteller bereitgestellten Pulsprogramme ungünstige Voraussetzungen für die Phasenlage der Akquisition haben, wurde auf das Oneshot-Pulsprogramm der „Manchester NMR Methodology Group“ zurückgegriffen.<sup>[80]</sup> Dieses hat den großen Vorteil,

dass im Rahmen der pseudo-zweidimensionalen Aufzeichnung der Spektren eine beliebige Scanzahl für jedes Inkrement vergeben werden kann – mit entsprechendem Potential, Messzeiten im Extremfall auf einen Scan („Oneshot“) zu optimieren.



**Abbildung 7.33** – Typischer Verlauf eines Signals in der DOSY-Spektroskopie.

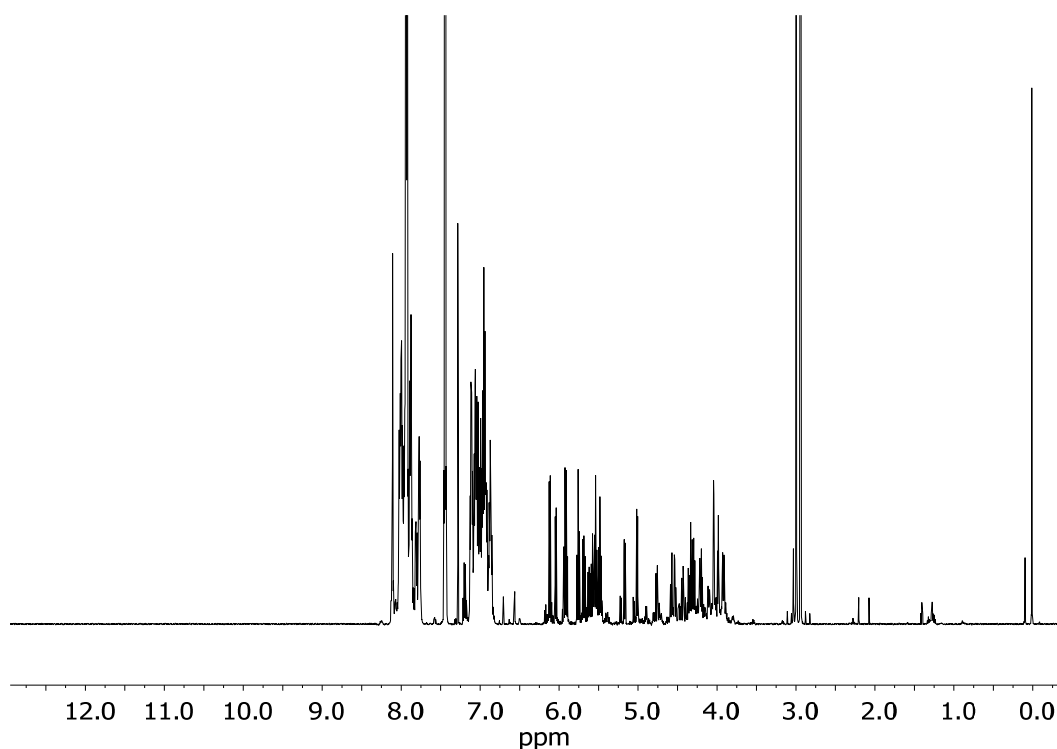
In Abbildung 7.33 ist der typische Verlauf eines Signals in der DOSY-Spektroskopie zu erkennen. An die Höhe der einzelnen Signale wurde die oben gezeigte e-Funktion angefügt, so dass der Diffusionskoeffizient direkt zu erhalten ist. Für diesen Anpassungsvorgang war es entscheidend, dass genügend Datenpunkte bereitstehen. Ab ca. 12 verschiedenen Dämpfungen innerhalb einer DOSY-Messung war das der Fall. Weiterhin ist es absolut notwendig, dass eine außerordentlich hohe thermische Stabilität im Magneten und in der Probe erreicht wurde. Zur Temperaturabhängigkeit der Diffusion selbst kam die NMR-inherente Problematik der äußerst ungünstigen zylindrischen Geometrie des Probenröhrchens, das lediglich „von unten“ temperiert werden konnte. Jegliche Form der dadurch geradezu forcierten Konvektion überlagerte den Effekt der Diffusion um ein Vielfaches. Man nutzte daher NMR-Röhrchen von möglichst hoher Qualität (hier: Wilmad 335-PP-7) und kräftige Temperiergasströme (s. Kap. 12). Die Auswertung der erhaltenen Spektren erfolgte durch die „DOSY Toolbox“, die von NILSSON entwickelt wurde.<sup>[81]</sup> Die Ausgabe erfolgte sowohl in Form eines zweidimensionalen Diagramms, das zu jeder Protonenverschiebung die jeweilige Diffusionskonstante auf der Ordinate zeigt (s. z.B. Abbildung 7.35), als auch in Form

statistischer Daten: Die Diffusionskonstanten der gefundenen Signale wurden mit ihrem jeweiligen statistischen Fehler, der sich im Laufe der Berechnung ergab, ausgewiesen.

Die Bestimmung von Diffusionskonstanten war für diese Arbeit von großem Interesse, da aus dem Verhalten der Diffusion eine Aussage über die Größe der beobachteten Moleküle oder -fragmente erhalten werden konnte. Kleine Moleküle diffundieren in der Regel sehr viel schneller als große. Nachdem nun modifiziertes Holz nahezu vollständig aufgelöst werden konnte, sollte auf diese Weise festgestellt werden, ob es sich nach wie vor um das Material „Holz“ mit einer entsprechend hohen Molmasse handelte oder ob durch den Lösungsvorgang signifikante Destruktion eingetreten war und nur einzelne Bestandteile zu erfassen waren. Weiterhin sollte es möglich sein zu erkennen, ob die modifizierenden Bausteine tatsächlich fest – da kovalent – mit dem Holz verbunden waren. In diesem Fall mussten sie zwingend mit derselben Geschwindigkeit diffundieren, wie das Material des Backbones.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde sowohl modifiziertes Holz als auch dessen Bestandteile der DOSY-Spektroskopie ausgesetzt. Der Fokus lag insbesondere auf modifizierter *D-(+)-Cellobiose*, *Cellopentose* und *Cellulose* sowie auf nicht modifiziertem *Xylan* und alkalisch aufgeschlossenem *Lignin*. Alle durchgeführten Modifizierungen erfolgten mit **36** als Modifizierungsreagenz unter den für Holz üblichen Bedingungen. Nach der Reaktion wurden die *Cellobiose*, *Cellopentose* und *Cellulose* mit Wasser aus der organischen Lösung ausgefällt, über einen Glasfildertiegel abgetrennt und mit viel Diethylether gewaschen. Da die Anwendung der DOSY-Spektroskopie nicht auf Protonen beschränkt ist, wurde erfolgreich versucht, das Pulsprogramm auch auf den sehr gut messbaren Kern  $^{19}\text{F}$  (Reinelement,  $\gamma = 25.17 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1}\text{s}^{-1}$ , daher nahezu die gleichen Messeigenschaften, wie  $^1\text{H}$ ) zu übertragen. Auf diese Weise konnte für eingebrachtes  $^{19}\text{F}$ -tragendes Modifizierungsmaterial die Diffusionskonstante ohne Störsignale bestimmt werden.

Zunächst sollen die Ergebnisse der modifizierten *Cellobiose* näher betrachtet werden. Abbildung 7.34 zeigt deren Protonenspektrum, das neben den Signalen der Zucker auch die erwarteten Resonanzen der eingebrachten Aromaten enthält. Neben diesen traten jedoch noch weitere Signale auf, die freiem *1H-Benzotriazol* oder dessen Hydrochlorid zuzuordnen waren. Dieses trat in diesem und den folgenden Spektren auf, da die Proben nicht der üblichen Extraktion unterzogen werden konnten. Durch die hohe Modifizierung löste sich das modifizierte Material sehr leicht und war daher nicht extraktiv von der Nebenkompente zu befreien – es blieb nur, möglichst große Anteile durch Wasser und Diethylether auszuwaschen.



**Abbildung 7.34** – <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von mit **36** modifizierter *D*-(+)-Cellobiose.

Das in Abbildung 7.35 gezeigte, aus der DOSY Toolbox erhaltene Diagramm zeigt sehr schön, dass die angebundenen Aromaten mit derselben Geschwindigkeit in der Probe diffundierten (ca.  $4.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , Messparameter: Diffusionszeit 0.100 s, Gradientendauer 1600  $\mu\text{s}$ , Repititionszeit 5 s), wie die Kohlenhydrate. Ebenfalls war zu sehen, dass der in der Probe verbliebene Rest an DMF sowie das enthaltene 1*H*-Benzotriazol-Derivat erheblich schneller diffundierten als die modifizierte Cellobiose. Auch das <sup>19</sup>F-DOSY-Spektrum (s. Abbildung 7.36, Messparameter: Diffusionszeit 0.100 s, Gradientendauer 1600  $\mu\text{s}$ , Repititionszeit 5 s) bestätigte den erhaltenen Zahlenwert der Diffusionskonstante.



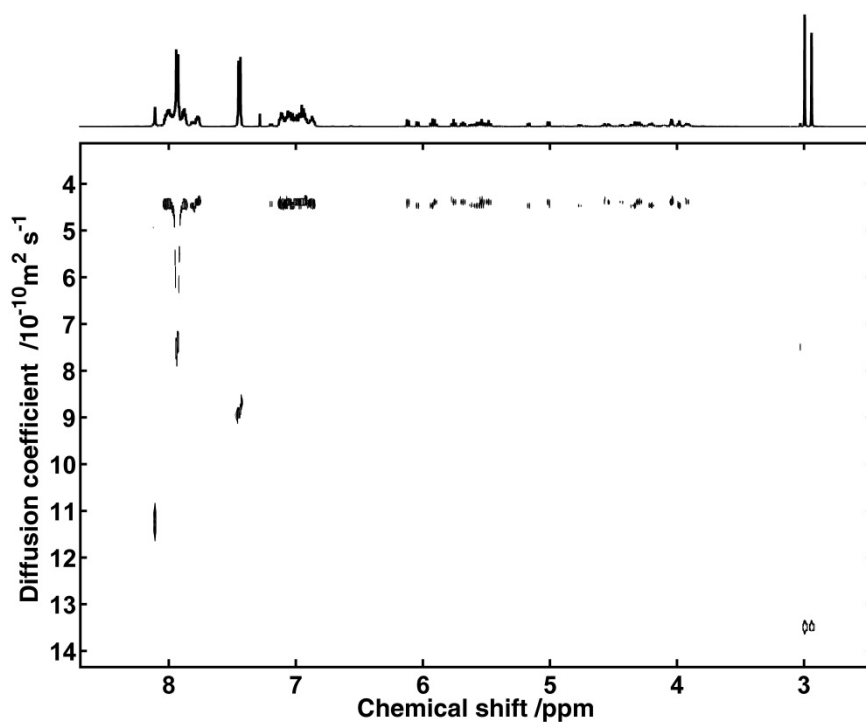


Abbildung 7.35 –  $^1\text{H}$ -DOSY-Spektrum von mit **36** modifizierter *D*-(+)-Cellobiose.

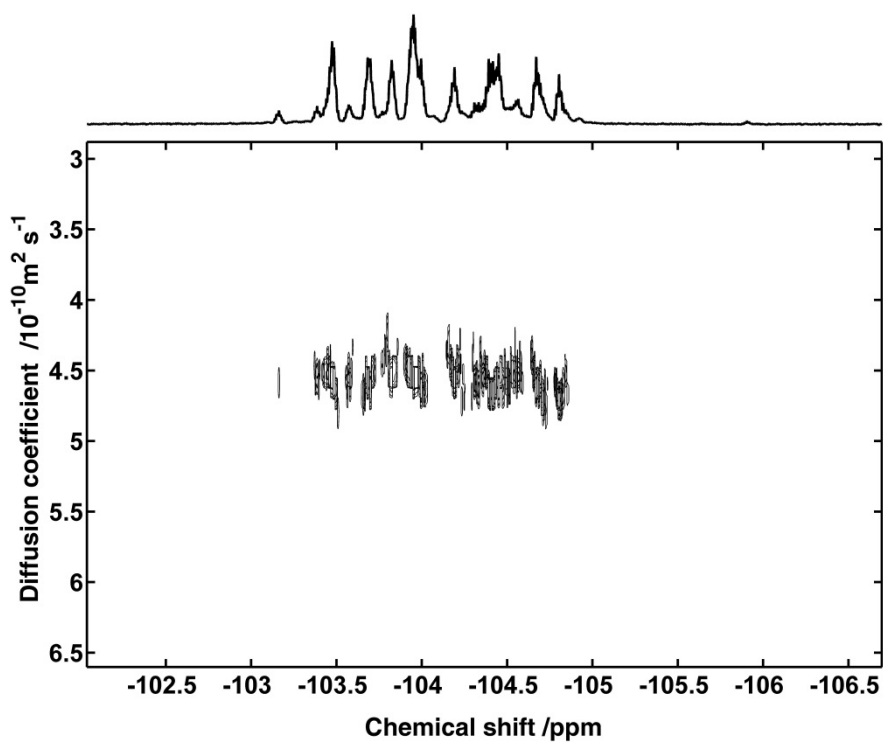


Abbildung 7.36 –  $^{19}\text{F}$ -DOSY-Spektrum von mit **36** modifizierter *D*-(+)-Cellobiose.

Der Wechsel von *D*-(+)-Cellobiose auf Cellopentoase zeigte bereits eine deutliche Auswirkung auf die Aufnahme und das Resultat der DOSY-Spektren. Die höhere Molmasse und

gleichzeitig schlechtere Löslichkeit der Cellopentoase machte eine deutlich erhöhte Scanzahl notwendig.

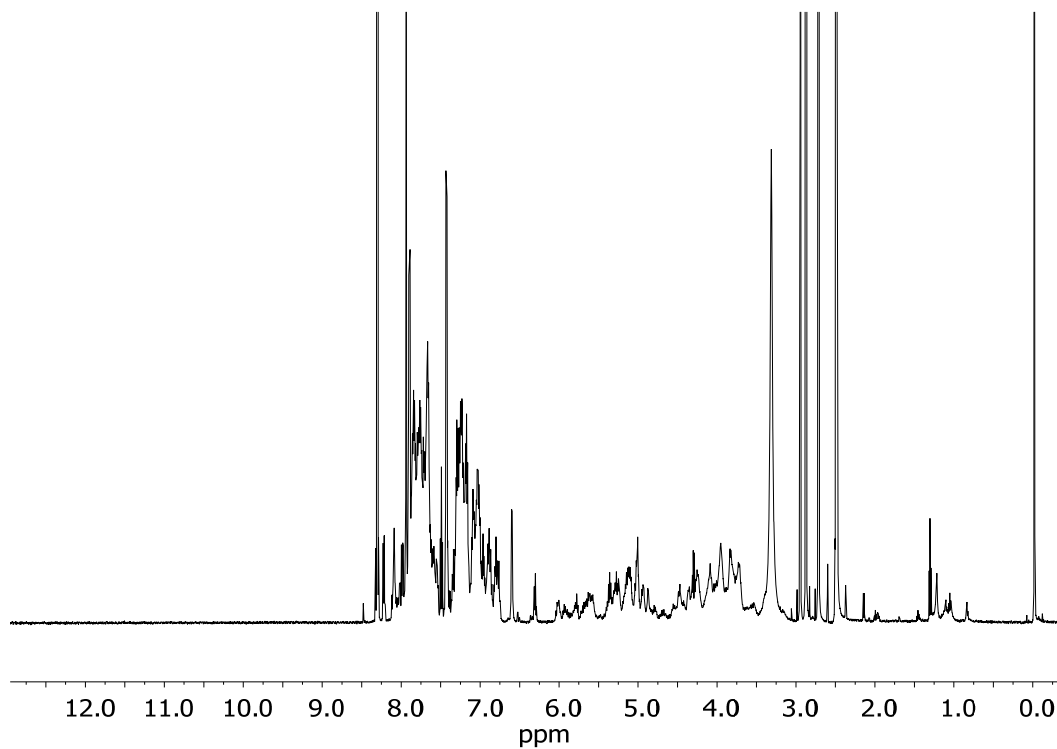


Abbildung 7.37 –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von mit **36** modifizierter Cellopentoase.

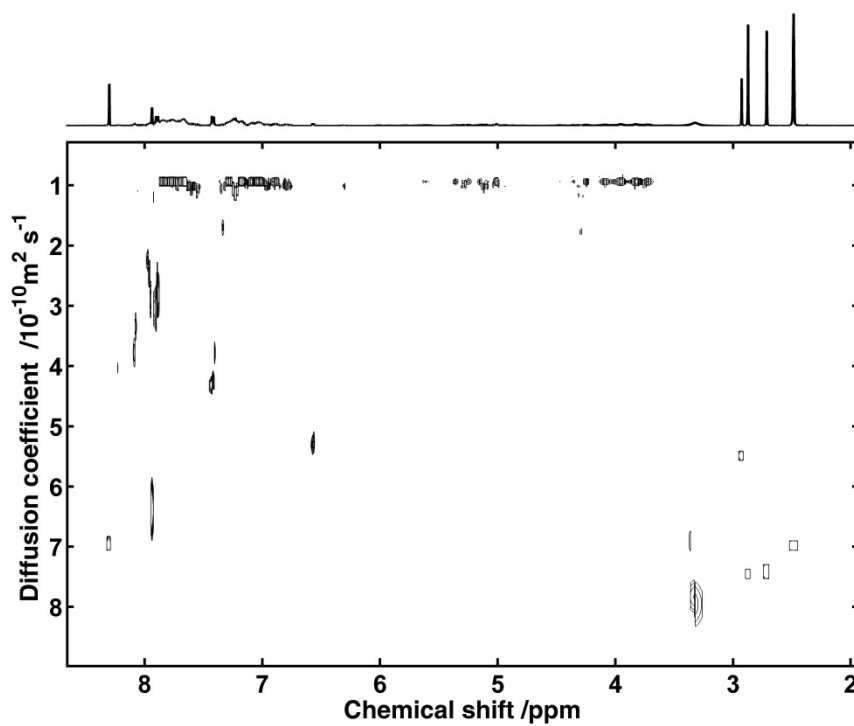


Abbildung 7.38 –  $^1\text{H}$ -DOSY-Spektrum von mit **36** modifizierter Cellopentoase.

Trotzdem konnten qualitativ hochwertige DOSY-Spektren (Messparameter  $^1\text{H}$ -DOSY: Diffusionszeit 0.250 s, Gradientendauer 2500  $\mu\text{s}$ , Repititionszeit 15 s; Messparameter  $^{19}\text{F}$ -DOSY: Diffusionszeit 0.250 s, Gradientendauer 2200  $\mu\text{s}$ , Repititionszeit 6 s) erhalten werden, die im Folgenden gezeigt sind (s. Abbildung 7.38 und folgende).

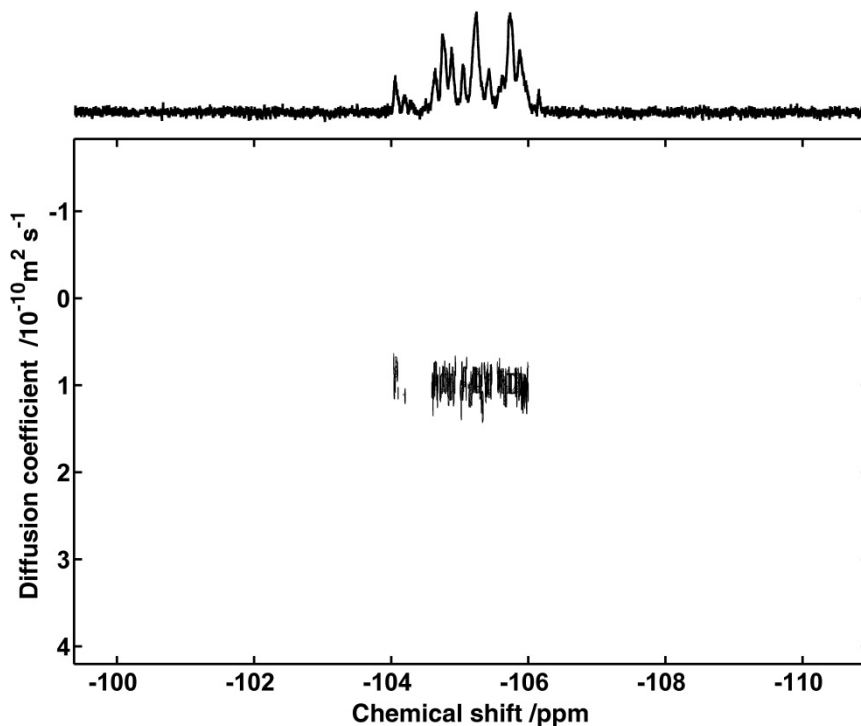


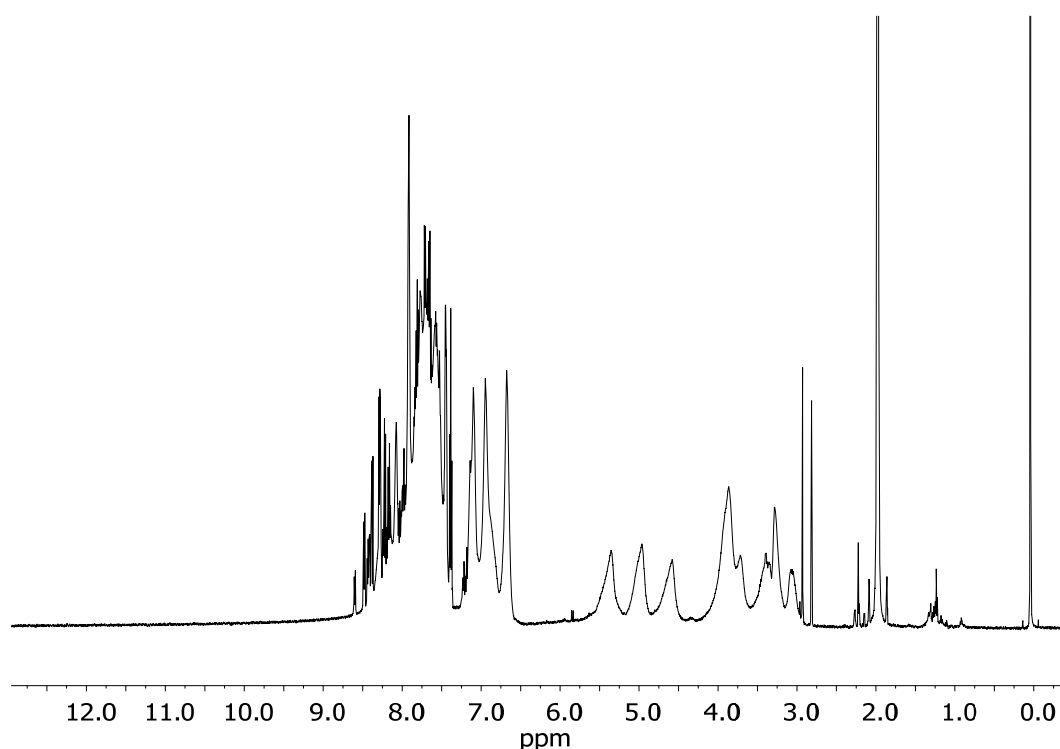
Abbildung 7.39 –  $^{19}\text{F}$ -DOSY-Spektrum von mit **36** modifizierter Cellopentose.

Die erhöhte Molmasse der Cellopentose hatte bereits einen deutlichen Effekt auf die zu beobachtenden Diffusionsgeschwindigkeiten. Das modifizierte Pentamer diffundierte nur noch mit ca. einem Viertel der Geschwindigkeit (ca.  $1.0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) der *D*-(+)-Cellobiose. Auch hier zeigten die Messungen eine komplette Übereinstimmung zwischen den Protonen- und Fluor-Messungen.

Der Übergang zu modifizierter Cellulose machte einen Wechsel des Lösungsmittels von  $\text{DMSO-d}_6$  hin zu Deuteroacetonitril erforderlich. Die modifizierte Cellulose ließ sich nicht mehr in hinreichender Menge in  $\text{DMSO-d}_6$  lösen, so dass eine DOSY-Messung scheiterte. Dies führte dazu, dass die Diffusionskonstanten im Vergleich zu denen, die in  $\text{DMSO-d}_6$  bestimmt wurden, erheblich schneller wurden, weil Deuteroacetonitril eine deutlich niedrigere Viskosität aufweist als  $\text{DMSO-d}_6$ . In Acetonitril- $\text{d}_3$  konnte zwar das  $^1\text{H}$ -DOSY-Spektrum (Messparameter: Diffusionszeit 0.150 s, Gradientendauer 2800  $\mu\text{s}$ , Repititionszeit 5 s) erzeugt werden (s. Abbildung 7.41), nicht jedoch das  $^{19}\text{F}$ -DOSY zum Vergleich, da bereits im

zwangsläufig gekoppelten eindimensionalen  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum keine hinreichende Intensität vorlag, die eine Messung eines  $^{19}\text{F}$ -DOSY-Spektrums ermöglicht hätte.

Das in Abbildung 7.40 dargestellte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der modifizierten Cellulose weist neben den erwarteten Signalen drei Resonanzen auf, die im Detail nicht erklärt werden konnten. Die drei um 7.0 ppm auftretenden Signale entstammten vermutlich olefinischen Strukturen, die durch die Eliminierung von Wasser während der Modifizierung erzeugt wurden. Da diese mit großer Intensität auftraten, müssen diese in direkter Verbindung zu den Polysaccharid-Strängen stehen. Nachweis durch Additionsreaktion von z.B. Brom ist denkbar, selbst wenn andere Signale ebenfalls eine Veränderung erfahren würden.



**Abbildung 7.40** –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von mit **36** modifizierter Cellulose.

Das erhaltene  $^1\text{H}$ -DOSY-Spektrum (s. Abbildung 7.41) zeigte den erwarteten Verlauf. Die Werte der Diffusionskonstanten für das modifizierte Material lagen erneut im selben Bereich wie zuvor bei der modifizierten Cellopentoase. Da die Viskosität des Lösungsmittels erheblich abgesunken war, mussten die vermessenen Stränge, wie erwartet, eine deutlich größere Molmasse aufweisen. Die angesprochenen drei zusätzlichen Signale gehörten ebenfalls zu dem Makromolekül, da sie mit derselben Geschwindigkeit diffundierten, wie die aromatischen und aliphatischen Signale.

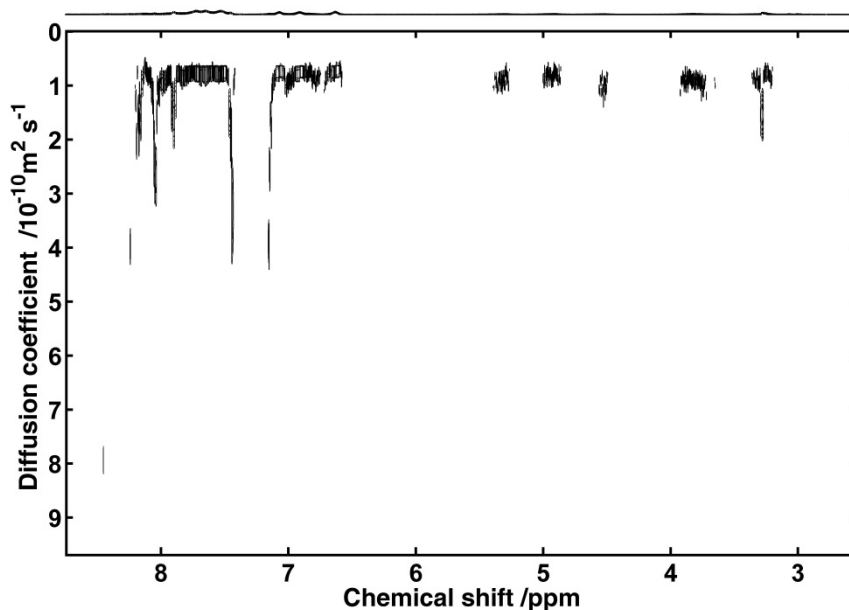


Abbildung 7.41 –  $^1\text{H}$ -DOSY-Spektrum von mit **36** modifizierter Cellulose.

Der Vergleich mit Xylan (gewonnen aus Buchenholz) zeigte, dass die natürlichen Materialien eine enorme Molmasse aufweisen. Da das Xylan wieder in  $\text{DMSO-d}_6$  vermessen werden konnte, war ein Vergleich mit den vorhergehenden einzelnen Bausteinen wiederum möglich. Das Protonenspektrum zeigte erwartungsgemäß nur Signale im Bereich der Polysaccharide. Die dortigen Tieffeld-Signale konnten durch H/D-Austauschversuche vorhandenen OH-Funktionalitäten zugeordnet werden. Aus diesem Grund zeigten sie im  $^1\text{H}$ -DOSY-Spektrum kein Signal.

Das  $^1\text{H}$ -DOSY-Spektrum (Messparameter: Diffusionszeit 0.600 s, Gradientendauer 2500  $\mu\text{s}$ , Repititionszeit 7 s) selbst enthüllte neben einigen Signalen für Moleküle kleinerer Molmasse für die Hauptsignale nur noch eine Diffusionskonstante von ca.  $0.25 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und sprach damit für eine enorm hohe Molmasse der Komponente.

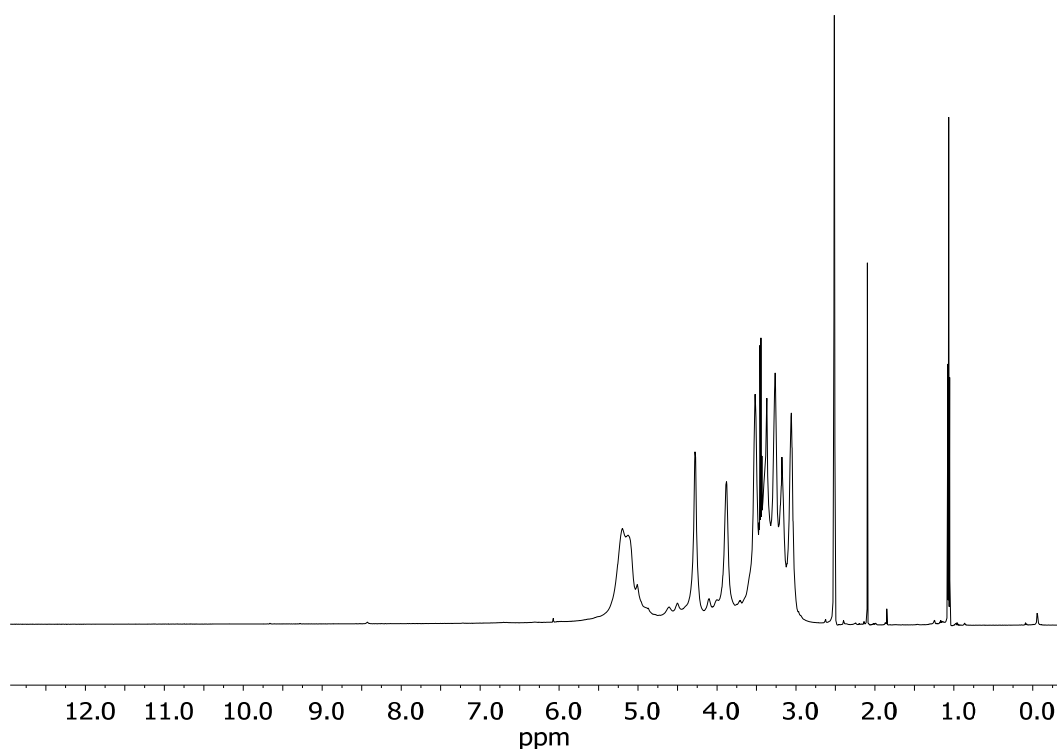


Abbildung 7.42 –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Buchenholz-Xylan.

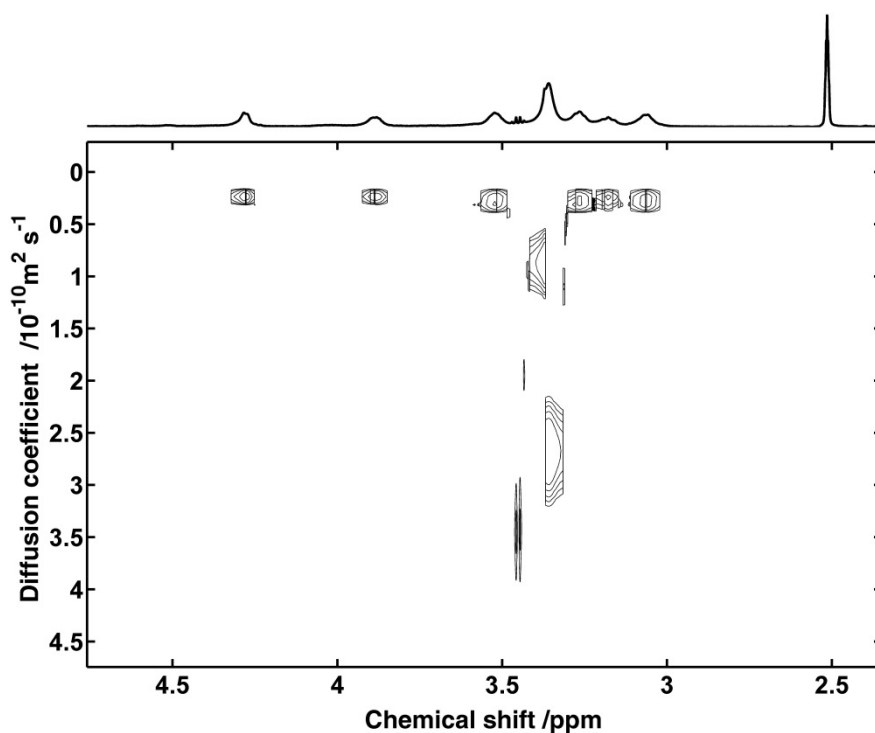


Abbildung 7.43 –  $^1\text{H}$ -DOSY-Spektrum von Buchenholz-Xylan.

Als letzte Vergleichssubstanz wurde alkalisch gewonnenes Lignin, das während der industriellen Cellulosegewinnung anfällt, verwendet. Dieses war deutlich besser löslich als das zuvor angesprochene Organosolv-Lignin und damit geeigneter für die durchgeführten

DOSY-Messungen. Bereits am Protonenspektrum (s. Abbildung 7.44) war zu erkennen, dass es sich um ein polymeres Material handeln musste. Es waren keine nennenswerten Anteile scharfer Signale im Spektrum auszumachen, was typisch für Polymere ist.

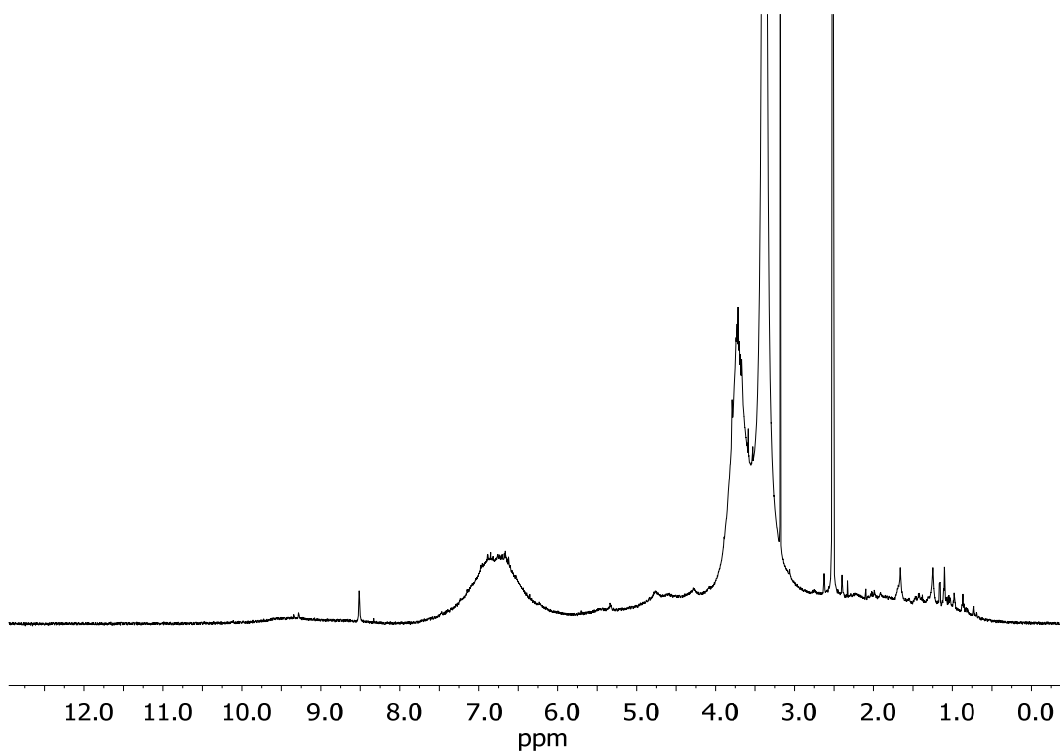


Abbildung 7.44 –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von alkalisch gewonnenem Lignin.

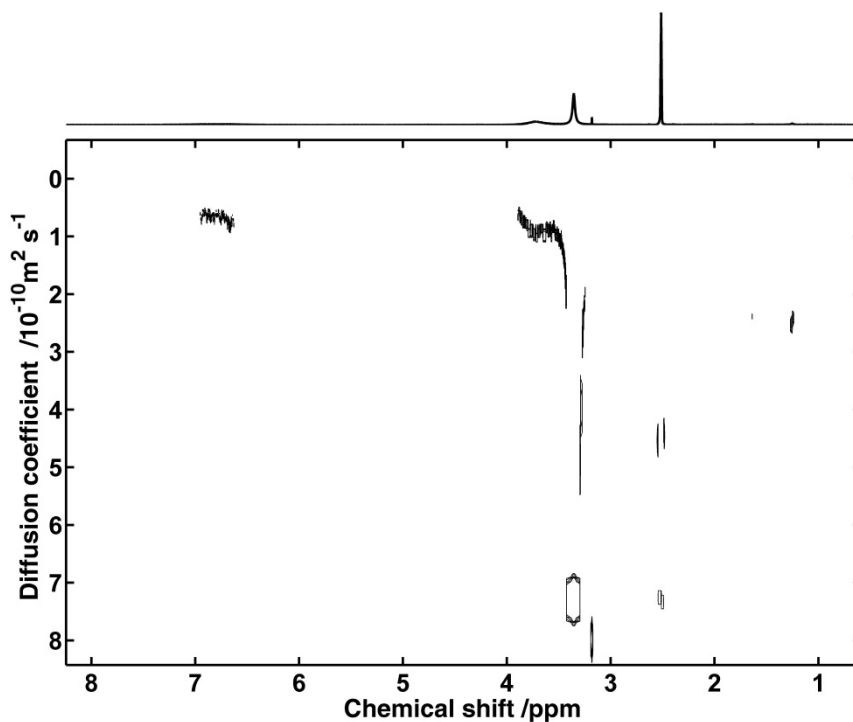
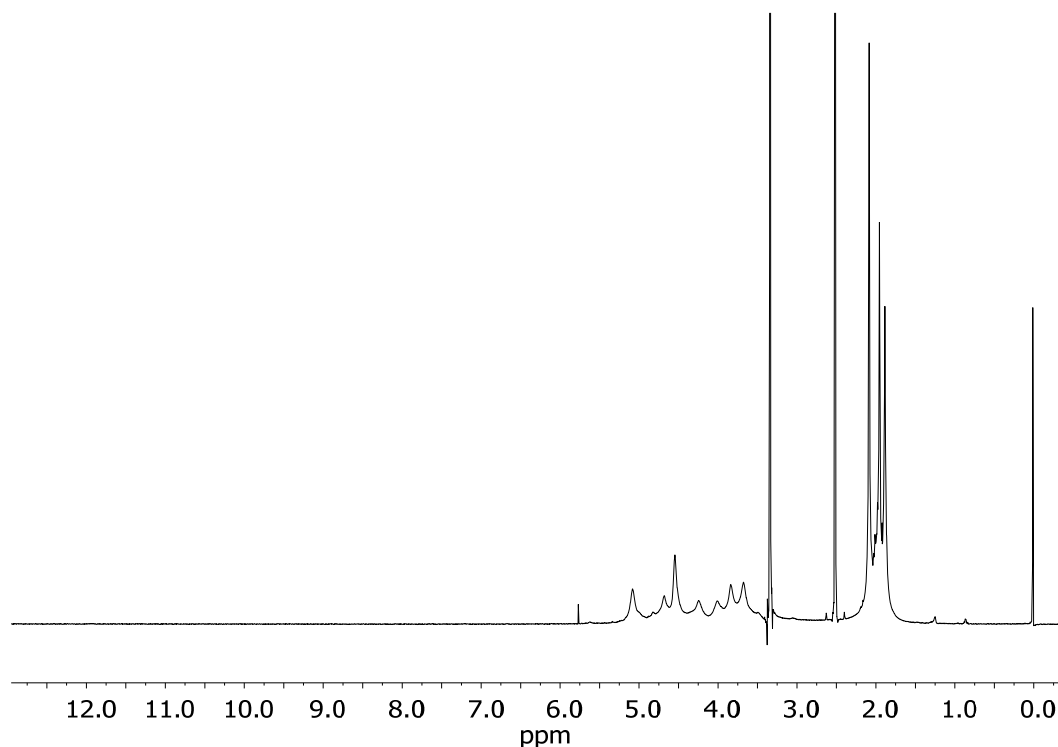


Abbildung 7.45 –  $^1\text{H}$ -DOSY-Spektrum von alkalisch gewonnenem Lignin.

Dieser Eindruck wurde auch durch das  $^1\text{H}$ -DOSY-Spektrum (Messparameter: Diffusionszeit 0.125 s, Gradientendauer 2500  $\mu\text{s}$ , Repititionszeit 15 s) bestätigt. Der Diffusionskoeffizient der relevanten aromatischen und aliphatischen Anteile lag bei etwa  $0.8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Damit war davon auszugehen, dass das Xylan die mit Abstand größte Molmasse der bisher diskutierten Komponenten aufwies. Dies passte auch zu den üblichen Angaben der Molmassen, die für Lignin in der Regel nur bei bis zu einigen tausend Gramm pro Mol liegen, bei Cellulosen und Hemicellulosen hingegen bei bis zu einigen 100000 Gramm pro Mol.

Eine noch einmal erheblich gesteigerte Molmasse wies nach  $^1\text{H}$ -DOSY-Spektroskopie (Messparameter: Diffusionszeit 0.150 s, Gradientendauer 2000  $\mu\text{s}$ , Repititionszeit 13 s) die Triacetylcellulose dann auch konsequenterweise auf. Die erhaltene Diffusionskonstante lag mit ca.  $0.1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  noch einmal signifikant unter dem Wert des vermessenen Xylans. Bedingt durch die starke Dämpfung konnten auch nahezu ausschließlich die noch verhältnismäßig scharfen Signale der Acetyl-Gruppen ausgewertet werden. Die anderen, breiteren Signale waren auch mit vergleichsweise hohen Scanzahlen (bis zu 24 Scans je Inkrement) nicht nutzbar.



**Abbildung 7.46** –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Triacetylcellulose in  $\text{DMSO-d}_6$ .



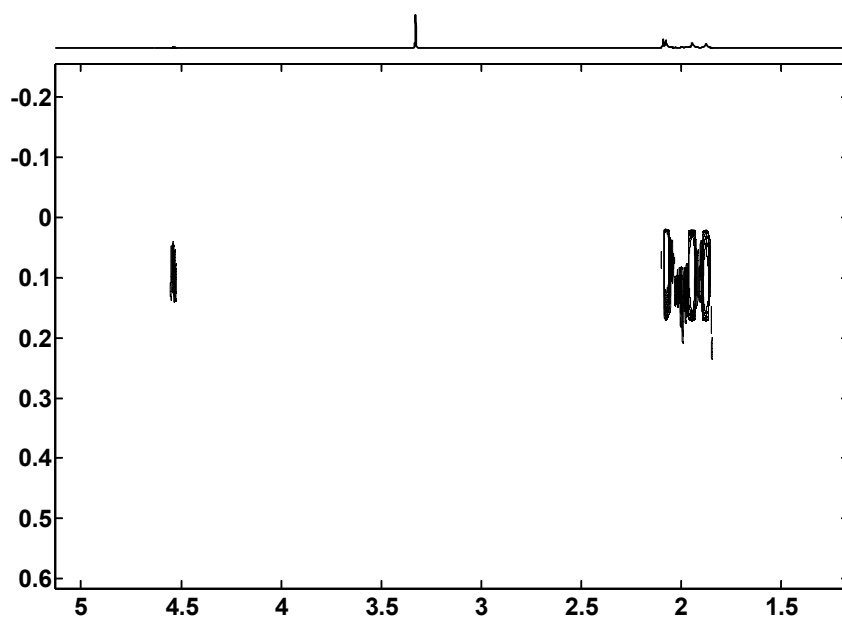


Abbildung 7.47 –  $^1\text{H}$ -DOSY-Spektrum von Triacetetylcellulose in  $\text{DMSO-d}_6$ .

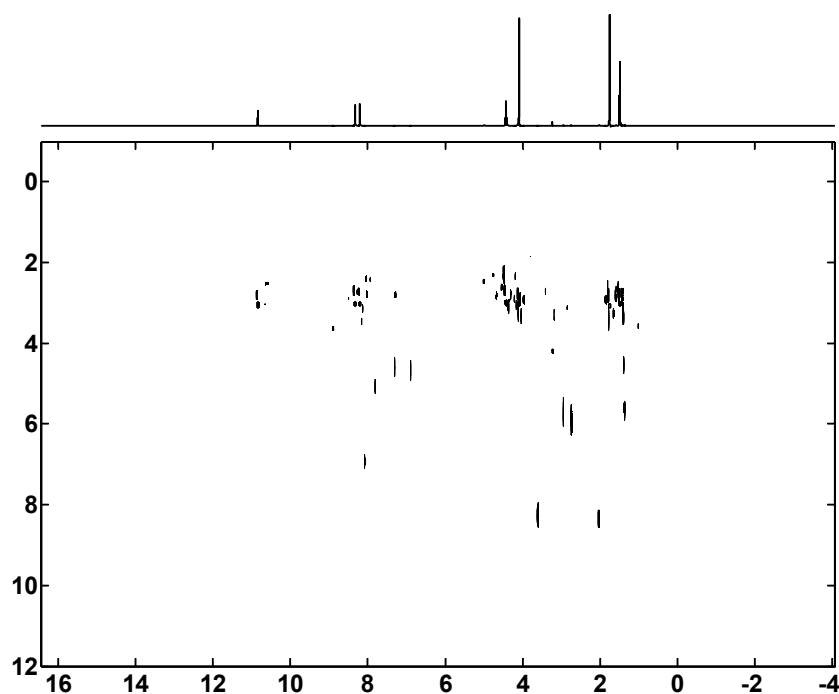
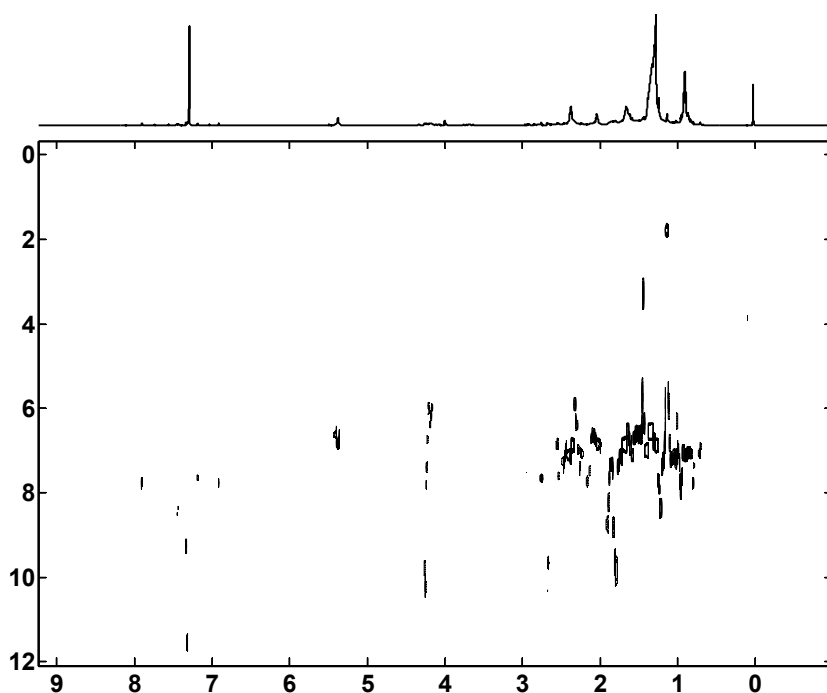


Abbildung 7.48 –  $^1\text{H}$ -DOSY-Spektrum von mit **36** modifiziertem Holz in  $\text{DMF-d}_7/[\text{EMIM}]\text{OAc}$ .

Im Gegensatz zu den genannten Reinsubstanzen konnten von Holzproben zu keinem Zeitpunkt derart eindeutige Spektren erhalten werden. Es trat stets das Problem auf, dass

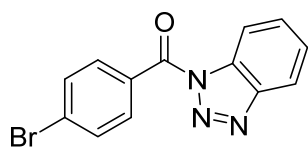
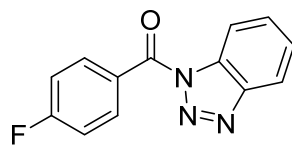
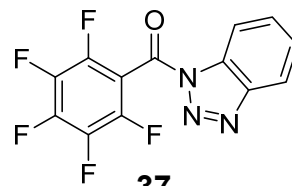
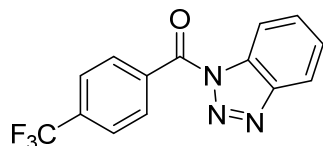
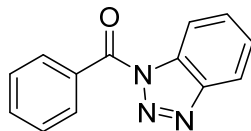
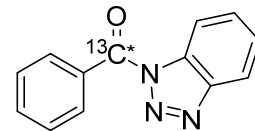
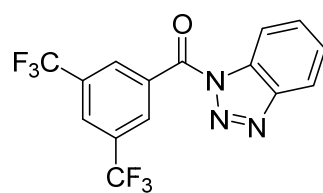
entweder die Signale der dem Lösungsmittel hinzugesetzten ionischen Flüssigkeit trotz der Dämpfung zu erheblichen Störungen führten oder die Konzentrationen der gelösten Komponenten so niedrig waren, dass auch mit bis zu 768 Scans je Inkrement keine hinreichend intensiven Signale erzeugt werden konnten. Ein deutliches Beispiel für diese Problematik zeigt Abbildung 7.48 (Messparameter: Diffusionszeit 0.200 s, Gradientendauer 2500  $\mu$ s, Repititionszeit 15 s).

Erfolgreich konnte hingegen das in 3.2 angesprochene erhaltene Extrakt des Holzwürfels vermessen werden. Die in Abbildung 3.4 bereits gezeigte Probe erbrachte das in Abbildung 7.49 gezeigte  $^1\text{H}$ -DOSY-Spektrum (Messparameter: Diffusionszeit 0.150 s, Gradientendauer 1800  $\mu$ s, Repititionszeit 10 s). Es war klar ersichtlich, dass während der Extraktion ausschließlich Komponenten einer geringen Molmasse aus dem Holz extrahiert wurden. Da es sich bei den extrahierten Verbindungen zu einem Großteil um Terpene handelt, war das erhaltene Ergebnis absolut plausibel.



**Abbildung 7.49** –  $^1\text{H}$ -DOSY-Spektrum des Extrakts aus der Extraktion von Holz mit überkrit.  $\text{CO}_2$  gelöst in  $\text{CDCl}_3$ .

## In diesem Kapitel erwähnte Verbindungen

**35****36****37****38****39****40****48**

## 8 Messung von Kontaktwinkeln an modifizierten Holzproben

Zur Bestimmung der Hydrophobisierungsgrade der Oberflächen wurden Kontaktwinkel bestimmt. Dies erfolgte sowohl am Institut für Physikalische Chemie als auch am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal. Auf die Proben wurden jeweils 3  $\mu\text{L}$  Wasser durch eine Spritze aufgetragen. Mittels einer Kamera wurde das Profil des sich auf der Holzoberfläche befindenden Wassertropfens erfasst und im Anschluss durch eine Software ausgewertet. Die Auswertung erfolgte durchgängig über die manuelle Definition des Umrisses des Wassertropfens, da die Holzchips durchweg nicht exakt plan waren und die Automatik dementsprechend scheiterte. Für eine jede Probe wurden mindestens fünf verschiedene Positionen ausgewertet. Die Werte für die Modifizierung von Chips mit **35**, **36**, **37** und **38** sind der vorangegangenen Diplomarbeit entnommen.<sup>[60]</sup> Tabelle 8.1 fasst die erhaltenen Werte nebst der zugehörigen Standardabweichung zusammen.

Auffällig ist an den erhaltenen Werten zunächst, dass für die mit **43**, **50** und **52** modifizierten Holzproben kein Kontaktwinkel bestimmt werden konnte. Dies lag schlicht daran, dass der aufgebrachte Wassertropfen binnen Sekunden in das Holz aufgesogen wurde. Insbesondere für die 2,6-Difluor-substituierte Spezies war dieses Verhalten nicht erwartet worden. Im Vergleich zu den in der vorhergehenden Diplomarbeit erhaltenen Werten liegen die in der vorliegenden Arbeit erreichten um etwa 10–20° niedriger. Vergleichende Messungen konnten zeigen, dass dies auf die geringere Temperatur während der Modifizierung zurückzuführen ist. Möglicherweise finden bei der zuvor verwendeten Maximaltemperatur von 160 °C bereits Prozesse statt, wie sie in Kap. 1.3.1 beschrieben sind.

Die errechneten Standardabweichungen sind für Holzchips, die keine gleichmäßige Struktur der Oberfläche aufweisen, mit einer Ausnahme erfreulich gering. Die resultierenden Kontaktwinkel schwanken in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit, die sich bisweilen über einen Chip hinweg als wenig homogen darstellt. Dabei sind Chips mit einem hohen Modifizierungsgrad unter dem Mikroskop deutlich weniger glatt als solche mit einer geringen.

Zusammenfassend ist jedoch festzustellen, dass trotz der geringeren Kontaktwinkel bei allen Proben das aufgebrachte Wasser für mehrere Minuten problemlos auf der Oberfläche stehen bleibt. Die oben angeführten Sonderfälle stellen die absolute Ausnahme dar. Insbesondere die

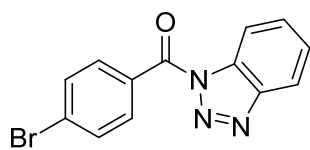
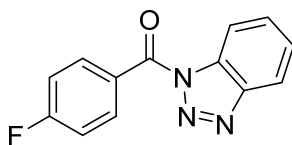
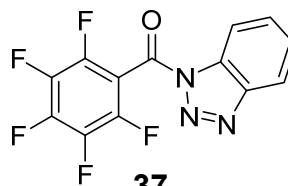
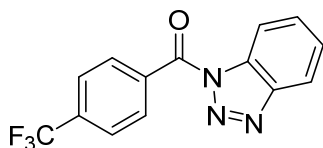
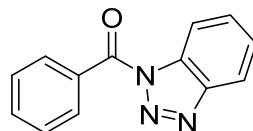
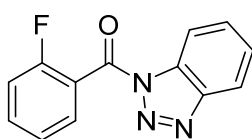
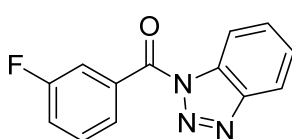
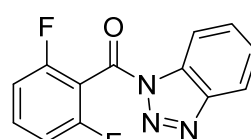
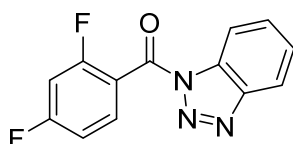
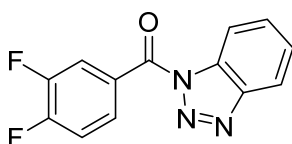
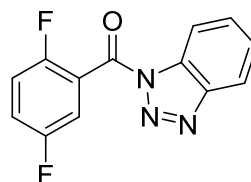
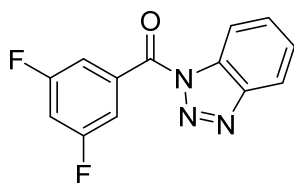
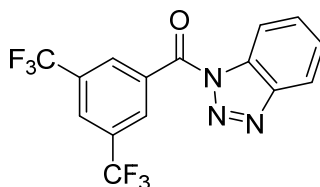
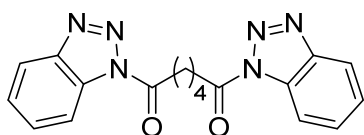
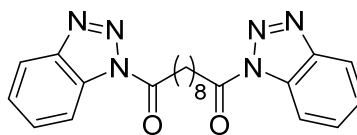
diffluorierte Spezies hat offenbar durch das Substitutionsmuster erneut besondere Eigenschaften.

**Tabelle 8.1** – Kontaktwinkel modifizierter Holzproben.

<b>Modifizierungsreagenz</b>	<b>Kontaktwinkel [°]</b>	<b>Standardabweichung [°]</b>	<b>QCO [mmol/g]</b>
<b>35</b>	97.3	9.2	0.80
<b>36</b>	122.9	7.7	0.90
<b>37</b>	143.3	9.5	1.30
<b>38</b>	123.3	4.9	1.00
<b>39</b>	72.6	6.2	1.30
<b>41</b>	79.5	9.2	1.23
<b>42</b>	115.1	7.0	2.08
<b>43</b>	nicht messbar	nicht messbar	1.23
<b>44</b>	110.7	2.1	2.35
<b>45</b>	97.0	8.8	0.58
<b>46</b>	93.8	6.5	1.42
<b>47</b>	101.2	19.9	1.81
<b>48</b>	105.4	8.7	0.75
<b>50</b>	nicht messbar	nicht messbar	0.00 <sup>h</sup>
<b>52</b>	nicht messbar	nicht messbar	0.57

<sup>h</sup>: s. Kap. 3.2.1.

## In diesem Kapitel erwähnte Verbindungen

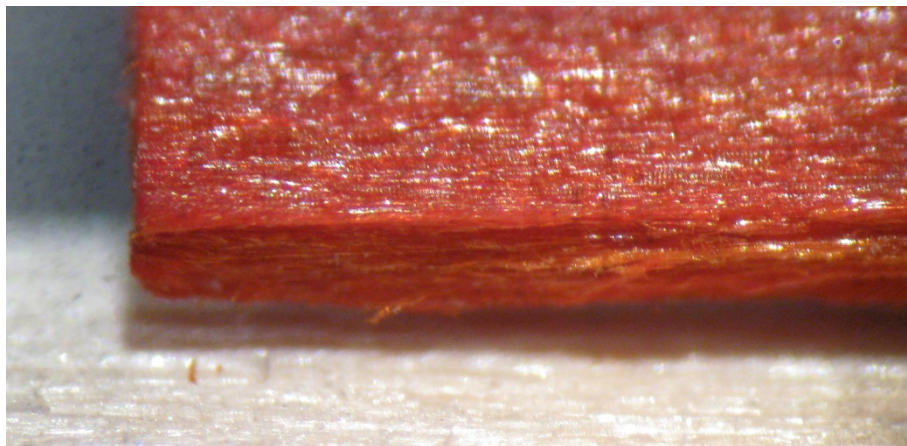
**35****36****37****38****39****41****42****43****44****45****46****47****48****50****52**

## 9 Mikroskopische Aufnahmen

### 9.1 Optische Mikroskopie

Mittels optischer Mikroskopie wurde ebenfalls das Verhalten des Holzes beim Eindringen der Modifizierungsreagenzien untersucht. Zu diesem Zweck wurde sowohl ein mit **61** modifizierter Kiefernholz-Chip als auch ein identisch modifizierter Kiefernholz-Würfel genauer betrachtet. Sowohl der Chip als auch der Würfel wurde in der Mitte zerteilt, um die Schnittkanten genauer betrachten zu können.

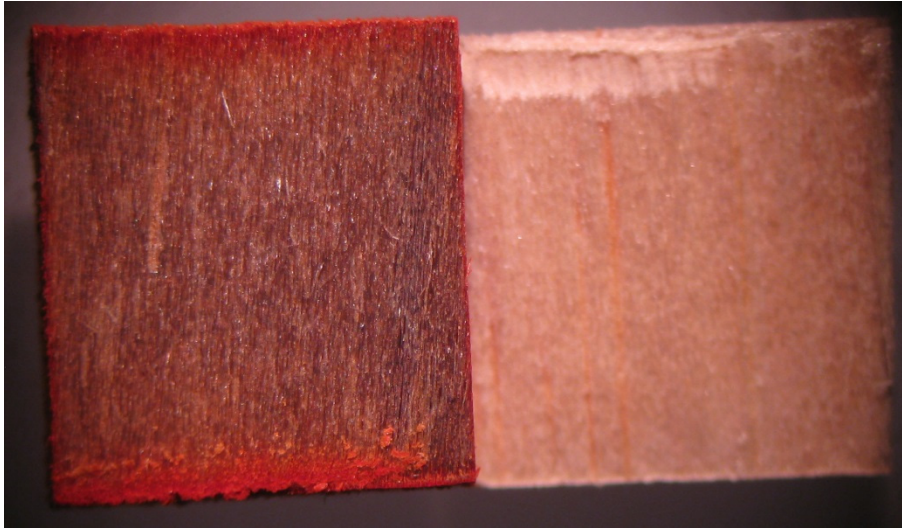
Zunächst findet sich in Abbildung 9.1 der Blick auf die Schnittkante des modifizierten Chips. Diese – im Anschluss an die Modifizierung geschaffene – Oberfläche weist exakt die gleiche Farbe auf, wie die Oberfläche, die direkt der Modifizierung ausgesetzt worden war. Die Veränderung des Holzes erfolgt also durch einen Chip der hier verwendeten Dimension vollständig hindurch. Da dies bereits bei dem verhältnismäßig großen Farbstoffmolekül erfolgt, darf davon ausgegangen werden, dass dies auch mit den erheblich kleineren, substituierten Benzoesäuren so geschieht.



**Abbildung 9.1** – Mikroskopische Aufnahme einer neu geschaffenen Schnittkante an mit **61** modifiziertem Holz.

Noch deutlich interessanter als die Untersuchung des recht dünnen Chips ist die Analyse des modifizierten Würfels. Dieser wurde ebenfalls in der Mitte geteilt und unter dem Auflichtmikroskop betrachtet. In Abbildung 9.2 ist der Vergleich zwischen dem modifizierten Würfel (im Bild links) und einem unmodifizierten (im Bild rechts) gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der modifizierte Würfel bis ins Zentrum eine Veränderung erfahren hat. Der Farbverlauf am modifizierten Würfel zeigt, wie bereits im Rahmen der computertomographischen Untersuchungen festgestellt, ein unterschiedliches Verhalten

entlang der Faserrichtung und orthogonal zu dieser. Entlang der Fasern ist eine kräftige Färbung über eine Strecke von ca. 1 mm zu erkennen. Senkrecht zu diesen ist ein stark gefärbter Bereich von immerhin ca. 0.5 mm festzustellen.



**Abbildung 9.2** – Aufgeschnittener modifizierter Würfel im Vergleich mit einem unmodifizierten Würfel (rechts).

## 9.2 Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie

Neben der einfachen optischen Auflichtmikroskopie konnten auch Aufnahmen unter konfokaler Mikroskopie erhalten werden. Das verwendete Verfahren basiert auf einem Farbstoff, der durch einen Laser bestimmter Wellenlänge angeregt werden kann und dann Licht einer längeren Wellenlänge durch Fluoreszenz abstrahlt. Durch eine entsprechende Optik können die beiden Strahlen getrennt werden. Da die Aufnahmen unter konfokalen Bedingungen aufgenommen werden, ist auch die Erstellung eines Profils in z-Richtung möglich. Im vorliegenden Fall wurde ein mit dem Rhodamin B-Derivat **60** modifizierter Chip am Institut für Physikalische Chemie der TU Clausthal untersucht.

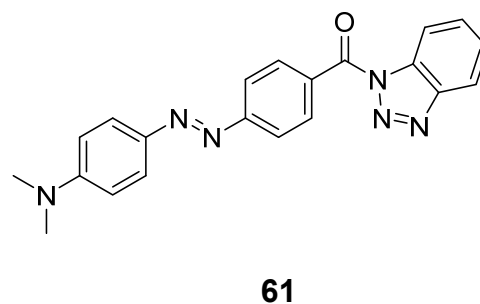
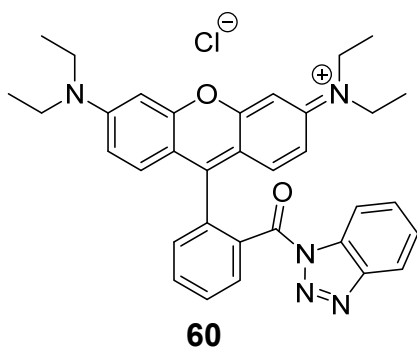
Das in Abbildung 9.3 gezeigte Profil der Oberfläche zeigt neben einer eher gleichmäßigen Verteilung von roten Farbtönen auch einige dunkle Stellen. Alle rot gefärbten Stellen zeigten in unterschiedlicher Ausprägung Fluoreszenz. Das bedeutet zwangsläufig, dass dort Farbstoff eingebracht wurde. Die gleichmäßig über das Holz verteilten dunklen runden Stellen sind die Tüpfel des Holzes. Diese werden durch die Modifizierung, wie bereits in Kap. 6.2.2 beschrieben, offensichtlich nicht angegriffen.





Abbildung 9.3 – Fluoreszenz-Bild der konfokalen Laser-Sanning-Mikroskopie.

### In diesem Kapitel erwähnte Verbindungen



## 10 Stabilitätsuntersuchungen

Die Überschrift des Kapitels soll sich neben der Untersuchung der mechanischen Stabilität auch auf die chemische Stabilität der aufgebauten Esterbindung beziehen. Zunächst wird aber die mechanische Stabilität der modifizierten Hölzer betrachtet.

### 10.1 Mechanische Untersuchungen

Im Rahmen einiger Voruntersuchungen konnten am Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik modifizierte und unmodifizierte Holzproben auf ihre Zugfestigkeit hin untersucht werden. Dabei wurde festgestellt, dass die Modifizierung keinen messbaren Einfluss auf die benötigte Kraft hat, um einen Holzchip durch Zug zu zerstören. Problematisch an den Messungen war allerdings, dass bereits geringe Inhomogenitäten im Holz selbst, wie z.B. ein unterschiedlicher Anteil an Früh- und Spätholz, das Messergebnis sehr stark beeinflussen.

Die Messungen erfolgten alle entlang der Faserrichtung, so dass eine möglichst große Kraft benötigt wird, um diese zu zerstören. Der Betrag dieser Kraft ist jedoch stark davon abhängig, mit welcher Geschwindigkeit der Zug auf die Probenkörper ausgeübt wird. Wird die Kraft sehr langsam erhöht ist es sogar möglich, einen Chip von ca. 20 mm Länge um bis zu 5 mm zu strecken, ohne dass dieser sichtbar reißt. Eine Messung der benötigten Kraft orthogonal zur Faserrichtung konnte nicht erfolgen, da in mehreren Versuchen bereits unmodifizierte Holzchips an immer anderen Stellen auseinanderrissen. Typische Rissstellen verliefen immer zwischen Früh- und Spätholz.

Weiterhin wurde der Versuch unternommen, die erhaltenen Holzproben mit Holzleim (Polyvinylacetat) zu verbinden. Selbst stark mit **36** modifizierte Chips ließen sich problemlos miteinander (s. Abbildung 10.1) verleimen, sodass eine der wichtigsten Verbindungsmethoden für Holz-Werkstücke durch eine Modifizierung erhalten bleibt. Die Stabilität der Leimung ist so groß, dass bei großer Belastung zunächst das Holz im Randbereich der Klebestelle Schaden nimmt.

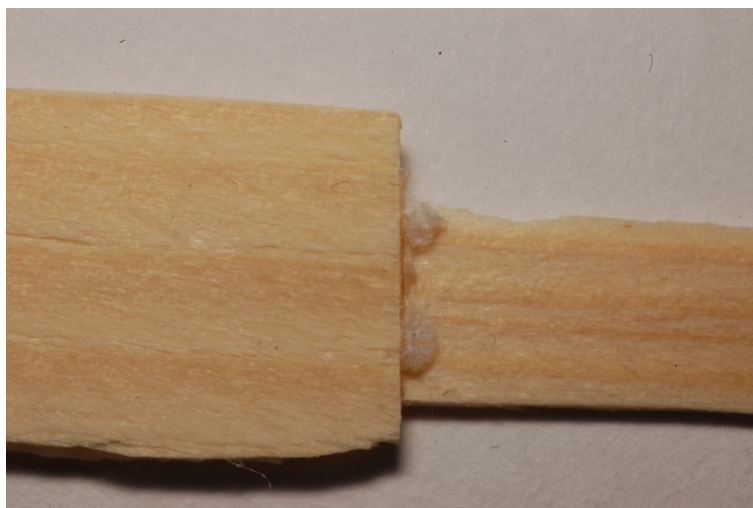


Abbildung 10.1 – Miteinander verleimte, modifizierte Kiefernholzchips.

## 10.2 Chemische Untersuchungen

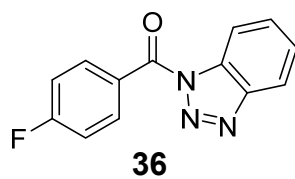
Die Frage, ob die neu aufgebaute Esterbindung üblichen Umwelteinflüssen standhält, ist sehr wichtig. Nur, wenn die Stabilität dieser Bindung hoch ist, kann von einer dauerhaften Schutzwirkung durch die Modifizierung ausgegangen werden.

Einen ersten Hinweis darauf, dass die neue Bindung äußerst stabil ist, konnte im Rahmen einer jüngeren Veröffentlichung erhalten werden. Die Nachuntersuchung modifizierter Holzproben, die für vier Jahre der Laborluft ausgesetzt waren, durch ATR-IR-Spektroskopie erbrachte praktisch deckungsgleiche Spektren. Die betreffende Probe war mit 4-(Trimethylsilyl)-benzoesäure verestert worden.<sup>[82]</sup>

Im Rahmen eines weiteren Versuchs wurde eine mit **36** modifizierte Holzprobe für 72 h in siedendem Deuteriumoxid (101 °C) erhitzt. Durch einen zugesetzten Standard konnte die Menge des in Lösung gegangenen Anbindungsreagezes im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestimmt werden. Analog zur gravimetrischen Bestimmung des getrockneten Holzchips wurde eine Verringerung der Masse gefunden, die einem Anteil von ca. 3% des eingebrachten Reagenzes entspricht.

Auch wenn das Erhitzen im Abzug stattfand und damit bereits Umgebungslicht die Reaktion erreichen konnte, wurde ein weiterer Versuch unternommen, bei dem für 24 h durch eine UV-Lampe (Quecksilber-Mitteldruck-Lampe, 150 W, Pyrex-Mantel) eine große Strahlungs-Intensität auf das Holz einwirkte. Dieses befand sich für diesen Versuch in bidest. Wasser, und es wurde nicht geheizt. Nach dem Versuch und anschließender Trocknung des Chips im Trockenofen konnte keine Massenänderung festgestellt werden.

In diesem Kapitel erwähnte Verbindung



## 11 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Anwendungsbreite kovalent gebundener Modifizierungsreagenzien für europäische Hölzer deutlich zu erweitern. Neben der bereits bewährten Aktivierung durch 1*H*-Benzotriazol sollten dazu weitere Aktivierungsmethoden für die eingesetzten Carbonsäuren erprobt werden. Im Anschluss war geplant, den Verlauf der Anbindungsreaktion sowie Details über ihre möglichen Verknüpfungsstellen durch ein breites Spektrum unterschiedlicher Analyse-Methoden zu untersuchen.

### 11.1 Kovalente Anbindung aktivierter Carbonsäuren

Im Rahmen dieser Arbeit konnten zahlreiche, bis dato größtenteils unbekannte Derivate aktivierter Carbonsäuren erfolgreich kovalent an Holz angebunden werden. Die Gewichtszunahmen (WPG) bzw. korrespondierende QCO-Werte liegen bis auf wenige Ausnahmen im guten bis sehr guten Bereich. Die Bandbreite reicht von teils recht komplex funktionalisierten Benzoessäuren über aliphatische Dicarbonsäuren bis hin zu carboxylierten Farbstoffen. Die Synthese der jeweiligen Benzotriazolyl-aktivierten Derivate gelang ebenfalls in guten bis sehr guten Ausbeuten. Da die aktivierten Farbstoffe **60** und **61** nicht isoliert werden konnten, wurden sie *in situ* umgesetzt. Alle anderen aktivierten Carbonsäuren konnten durch Extraktion mit Wasser oder säulenchromatographische Trennungen in hoher Reinheit gewonnen werden. Die Temperatur während der Modifizierungsreaktion konnte mindestens auf eine Maximaltemperatur von 120 °C gesenkt werden. Für alle sterisch nicht gehinderten Derivate reichen sogar 70 °C für eine Modifizierung mit guten QCO-Werten aus. Für das besonders reaktionsfreudige Derivat **48** konnte sogar bei Raumtemperatur eine nennenswerte Modifizierung erreicht werden.

Die Effizienz der kovalenten Anbindung konnte durch die Bestimmung von Kontaktwinkeln mit Wasser auf der Oberfläche des Holzes gezeigt werden. Die sehr gute Hydrophobisierung sollte auch das Eindringen von Pilzen und Bakterien effektiv verhindern.

Durch die Verwendung verschiedener Substitutionsmuster der Benzoessäurederivate konnte festgestellt werden, dass die Substituenten-Position einen großen Einfluss auf das Ausmaß der Modifizierung haben kann. Dieses gilt insbesondere für den Fall der Besetzung beider *ortho*-Positionen, während die Substitution nur einer der beiden *ortho*-Positionen keinen nennenswerten Einfluss erkennen lässt. Besonders große Substituenten, wie beispielsweise die beiden verwendeten Farbstoffe **55** und **56** erschweren allerdings das Erreichen hoher QCO-Werte

erheblich. Die sterischen Ansprüche der Modifizierungsreaktionen dürfen demnach nicht unterschätzt werden.

Die Verwendung der beiden aktivierten Dicarbonsäuren **50** und **52** führte nur zu geringen Gewichtszunahmen. Die spektroskopische Untersuchung durch ATR-IR- Spektroskopie und XPS zeigte deutlich, dass mit großer Wahrscheinlichkeit keine Quervernetzung über die Dicarbonsäuren erreicht werden konnte.

Die Suche nach alternativen Aktivierungsmethoden für die Carbonsäuren zeigte im Falle der Verwendung von Kohlensäurederivaten, wie z.B. **64** und **65**, nicht den gewünschten Erfolg. Die Einführung einer weiteren Carbonyl-Gruppe führt stattdessen in großem Umfang zu einer unerwünschten Nebenreaktion: Die verschiedenen Hydroxy-Funktionen greifen unselektiv eines der beiden vorhandenen Carbonyl-Kohlenstoffatome an und erzeugen dadurch am Holz ein unerwünschtes Gemisch von Substituenten. Weiterhin erfolgte die Zersetzungsreaktion am Holz deutlich zu schnell, so dass nur geringe Gewichtszunahmen und damit QCO-Werte erreicht werden konnten. Durch die schnelle Reaktion ist es sehr unwahrscheinlich, dass die aktivierte Komponente die Oberfläche durchdringen und tiefliegende Zonen ebenfalls modifizieren konnte. Auch die Verwendung von *N,N*-Dimethylcarbamoylechlorid als aktivierendes Reagenz scheiterte, da die aktivierten Säureamide vermutlich aufgrund mangelnder Stabilität nicht isolierbar waren.

## 11.2 Bestimmung der Eindringtiefe

Durch die Verknüpfung von vier verschiedenen Spektroskopie-Arten konnten sehr zuverlässige Aussagen über die Verteilung der Modifizierung im Holz getroffen werden. So konnte durch die Kombination von ATR-IR-Spektroskopie an Mikrotomschnitten eines modifizierten Holzwürfels in Kombination mit der niederaufgelösten Computertomographie eine Eindringtiefe entlang der Fasern von min. 4 mm bestimmt werden. Durchlicht-Röntgen-Scans bestätigten diese Aussage. Orthogonal zu den Fasern konnte über die niederaufgelöste Computertomographie und die Röntgen-Durchlicht-Scans eine Eindringtiefe von min. 0.75 mm ermittelt werden.

Eine Bestätigung dieser Werte erfolgte durch die optische Mikroskopie, die erfolgreich an einem Holzwürfel durchgeführt werden konnte, der mit dem Methylrot-Derivat **61** modifiziert worden war. Aus diesen Aufnahmen konnte ebenfalls extrahiert werden, dass sogar im

Zentrum des Würfels ( $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ ) eine, wenn auch geringe, Modifizierung erreicht wird.

Durch die hochaufgelösten Computertomogramme konnte zusätzlich etwas über den Weg des Eindringens herausgefunden werden, den die Modifizierungsreagenzien im Holz nehmen. So zeigen die sehr detailreichen Spektren deutlich, dass das Frühholz im Gegensatz zum Spätholz nahezu vollständig durchdrungen wird. Das Spätholz hingegen ist nur entlang der Markstrahlen modifiziert, sodass an ihnen die aktiven Spezies in das Innere des Holzes eindringen.

Die durchgeführten XPS-Messungen konnten keinen Beitrag zur Bestimmung der Eindringtiefe leisten, da keine Messung eines hinreichend kleinen Ausschnitts des Analyten möglich war. Weiterhin ist die Anwendung der XPS schwierig, weil die resultierenden quantitativen Ergebnisse einer zu großen Schwankung unterliegen und zudem häufig Störsignale aufweisen.

### 11.3 Bestimmung des Modifizierungsortes

Die Bestimmung des Strukturelements des Holzes, an dem die Modifizierung stattfindet, gestaltete sich erwartungsgemäß schwierig. Aus den ATR-IR-Spektren konnten keine genügend detaillierten Informationen erhalten werden, da die zur Verfügung stehende Auflösung deutlich zu schlecht war. Die konsequent auftauchenden IR-Banden der Carbonyl- und Ester-Gruppen können aber sehr wohl als Beweis für die erfolgreiche kovalente Modifizierung der Probe betrachtet werden.

Erneut konnte jedoch die hochaufgelöste Computertomographie wichtige strukturelle Hinweise liefern. Neben dem Befund, dass das Spätholz deutlich weniger angegriffen wird, konnte festgestellt werden, dass die im Holz vorhandenen Tüpfel nicht modifiziert werden.

Im Bezug auf die Tüpfel lieferte die konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie von Holzproben, die zuvor mit dem aktivierten Laserfarbstoff **60** modifiziert worden waren, eine vollständig übereinstimmende Aussage. Innerhalb der Tüpfel konnte kein Farbstoff detektiert werden.

Einen sehr zentralen Aspekt lieferte die NMR-Spektroskopie. Durch die Modifizierung von Holz mit der  $^{13}\text{C}$ -markierten Substanz **40** konnte erfolgreich erstmalig durch das entsprechende  $^3\text{J}_{\text{C,H}}$ -Kopplungs-basierte Kreuzsignal im  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum der Beweis erbracht werden, dass das Modifizierungsreagenz kovalent mit den polymeren Bestandteilen des Holzes verbunden ist. Anhand der erhaltenen chemischen Verschiebungen kann jedoch keine

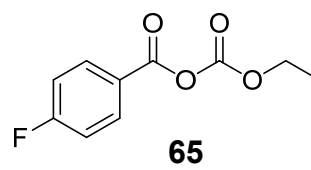
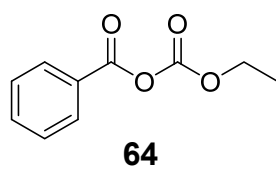
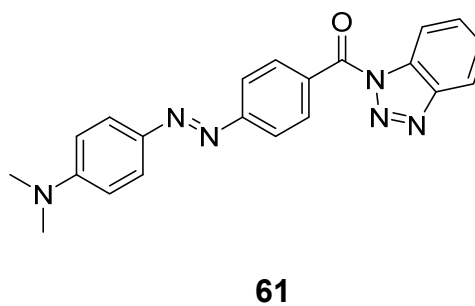
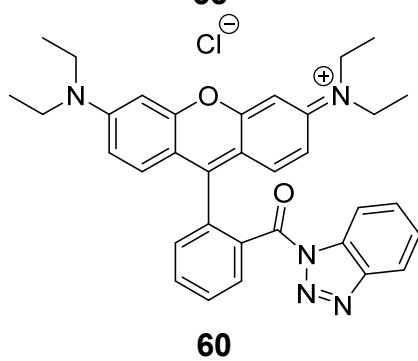
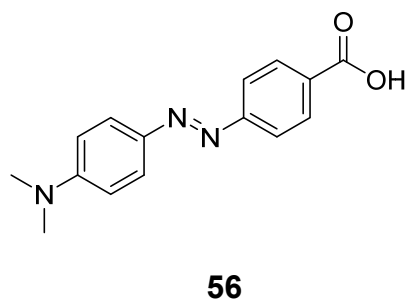
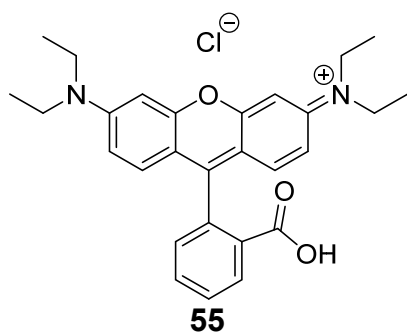
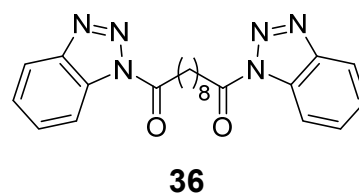
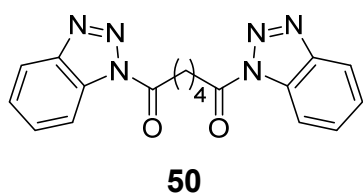
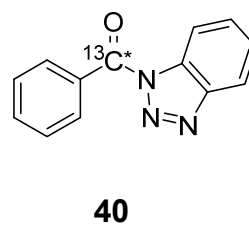
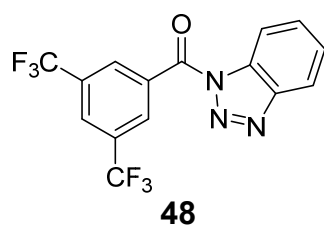
Aussage darüber getroffen werden, ob nur die Cellulose und Hemicellulose oder neben den Polysacchariden auch das Lignin angegriffen wird. Durch die DOSY-Spektroskopie konnte ein analoger Beweis zunächst nur für einzelne Bestandteile des Holzes erfolgen. Für die modifizierten Bestandteile des Holzes konnte durch DOSY-Spektroskopie nachgewiesen werden, dass die Signale der kovalent angebundenen Benzoessäurederivate mit derselben Diffusionskonstante in Lösung bewegen, wie es die einzelnen Holzbestandteile tun. Da ein erheblicher Unterschied in der Größe der Fragmente besteht, ist dies ein eindeutiger Beweis für eine kovalente Anbindung.

## 11.4 Stabilität der Anbindung

Die Stabilität der Anbindung konnte durch zwei Experimente als außerordentlich hoch gekennzeichnet werden. Einerseits konnte sogar durch siedendes Deuteriumoxid binnen 72 h nur ein sehr geringer Anteil der aufgetragenen Spezies wieder abgetrennt werden, andererseits war keine Gewichtsabnahme des modifizierten Holzes nach einer 24 h andauernden Bestrahlung mit UV-Licht festzustellen. Neben der gravimetrischen Bestätigung eines nur äußerst geringen Verlusts konnte dieser im ersten Fall auch durch  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen bestätigt werden.



## In der Zusammenfassung erwähnte Verbindungen



## 12 Ausblick

Zukünftige Arbeiten sollten sich besonders auf die Suche nach einer alternativen Aktivierungsmethode für die Carbonsäuren konzentrieren. Idealerweise sollte eine Methode gefunden werden, die ohne die Einführung einer weiteren Carbonyl-Gruppe auskommt. Beispielsweise könnten die frühen Ansätze von C. STANITZEK weiter verfolgt werden und mit anderen Stickstoff-Heterocyclen in situ aktivierte Carbonsäureamide synthetisiert werden. Wichtig bleibt jedoch, dass die synthetisierte aktivierte Carbonsäure nicht zu schnell abreagiert, um auch eine Modifizierung im Innern des Holzes zu gewährleisten.

Eine ebenfalls noch nicht eindeutig geklärte Frage ist der genaue Ort, an dem die Modifizierung stattfindet. Mögliche Ansätze könnten hier die Verwendung weiterer isotoopenmarkierter Verbindungen sein, um durch unterschiedliche Spektroskopie-Varianten entsprechende Hinweise zu erhalten, welche der drei Hauptkomponenten im Holz vorwiegend angegriffen wird. Zu nennen sind an dieser Stelle z.B. die IR-Spektroskopie und ggf. die Neutronenstreuung. Sofern möglich, könnte sogar der Naturstoff selbst mit einer Isotopenmarkierung eingesetzt werden, um ggf. Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie oder Neutronenstreuung vorzunehmen.

Da die bis dato eingeführten Farbstoffe jeweils nur in einer geringen Menge an das Holz angebunden werden konnten, bestehen auch hier noch Ansatzpunkte für eine Folgearbeit. Da es sich bei den Farbstoffen um sehr starre Moleküle handelt, könnte die Einführung eines flexiblen Spacers zwischen Holz und Farbstoff einen Vorteil bringen.

Im Umfeld der Einführung von Dicarbonsäuren bestehen ebenfalls noch diverse Möglichkeiten, zukünftige Arbeiten durchzuführen. Möglicherweise sollte zunächst durch Vergleichsversuche geklärt werden, inwieweit sich die in der Literatur aus den 1980er Jahren beschriebenen doppelten Veresterungen durch cyclische Carbonsäureanhydride spektroskopisch fassen lassen, um diese Erkenntnisse auf neuere Ansätze übertragen zu können.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Vorarbeiten sollten es ermöglichen, auch zukünftig im Bereich des dauerhaften Holzschutzes sowie der gezielten Veränderung des Materials „Holz“ große Fortschritte zu erzielen.

## 13 Experimenteller Teil

### 13.1 Allgemeine Hinweise

**IR-Spektroskopie:** Die *FT-IR-Spektren* wurden auf zwei Geräten aufgenommen: Spektren von Holzproben auf einem BRUKER VECTOR 22 mit einer SPECAC Golden-Gate-Diamond-ATR/KRS5-Einheit in Transmission unter Aufsummierung von 32 Interferogrammen, die der organischen Substanzen mit einem BRUKER ALPHA-T mit einer Platinum-ATR-Einheit. Die Messung erfolgte ebenfalls in Transmission. Je Spektrum wurden 16 Interferogramme aufsummiert. Die Auswertung aller IR-Spektren erfolgte unter Verwendung der Software BRUKER OPUS in der Version 7.0. Die Angabe der Schwingungsbanden  $\bar{\nu}$  erfolgt in  $\text{cm}^{-1}$ .

**NMR-Spektroskopie:** Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem BRUKER Avance- oder Avance III-Spektrometer mit 400 bzw. 600 MHz Protonenfrequenz und einer Kohlenstofffrequenz von 100 bzw. 150 MHz. Fluormessungen erfolgten Protonenbreitbandentkoppelt am 600 MHz-Gerät bei einer Messfrequenz von 564 MHz, die Stickstoffmessungen bei einer Frequenz von 61 MHz. Die Unterscheidung von primären und tertiären (Kennzeichnung: „+“) Kohlenstoffen von sekundären (Kennzeichnung: „-“) und quartären (Kennzeichnung: „C<sub>quat</sub>“) erfolgte mittels DEPT-135-Spektren ( $\theta = 135^\circ$ ). Als interner Standard diente für Protonen- und Kohlenstoffmessungen Tetramethylsilan ( $\delta = 0.00$  ppm) oder das Lösungsmittelsignal ( $\text{CDCl}_3$ :  $\delta = 7.26$  bzw.  $77.0$  ppm,  $\text{DMSO}-d_6$ :  $2.50$  bzw.  $39.5$  ppm,  $\text{DMF}-d_7$ :  $2.75$  bzw.  $29.8$  ppm). Für Fluormessungen stand Trichlorfluormethan ( $\delta = 0.00$  ppm) als externer und interner Standard zur Verfügung. Die Stickstoffmessungen erfolgten unter Verwendung von Nitromethan ( $\delta = 0.00$  ppm) als internem Standard. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software BRUKER TopSpin in der Version 3.2. Die Multiplizitäten der Signale werden mit folgenden Abkürzungen angegeben: s = Singulett, d = Dublett, dd = doppeltes Dublett, ddd = doppeltes Dublett von Dubletts, dddd = doppeltes Dublett eines Dubletts von doppelten Dubletts, t = Triplet, tt = Triplet von Triplets, m = Multiplett. Die Angabe der Signallage von Signalen höherer Ordnung in Protonen-Breitbandentkoppelten Kohlenstoffspektren, die durch Kopplungen mit dem Kern  $^{19}\text{F}$  hervorgerufen werden, erfolgt durch den Signalschwerpunkt, sofern eine ausreichende Symmetrie vorliegt. Alle Messungen wurden in NMR-Röhrchen des Typs 528-PP-7, 535-PP-7 oder 335-PP-7 der Firma WILMAD durchgeführt. Für DOSY-Messungen wurden die 3 mm-Röhrchen bei einer eingestellten Flussrate von mindestens

935 L/h verwendet. Als Temperatur wurde 23.55 °C (VTU) verwendet, was nach Kalibrierung gegen Methanol 25.00 °C Proben temperatur entspricht.<sup>[83]</sup> Die Stärke des Gradienten wurde über die Diffusionsgeschwindigkeit von HOD in D<sub>2</sub>O bestimmt. Für die verwendete BBO-Sonde beträgt dieser 5.37 und für die TXO-Sonde 5.38 G/mm. Die Auswertung der DOSY-Spektren erfolgt unter Verwendung der DOSY Toolbox von M. NILSSON.<sup>[81]</sup>

**EI-Massenspektroskopie:** EI-Massenspektren wurden auf einem VARIAN 320-MS-System gemessen. Die Ionisationsenergie betrug 20 eV. Die Messung erfolgte ausgehend von einer Lösung des Analyten in Dichlormethan (ca. 1 mg/mL). Die Lösung wurde auf ein Filament aufgebracht und das Lösungsmittel verdampft. Über den Direkteinlass des Geräts erfolgte das Einbringen in das Massenspektrometer (DEP-Verfahren). Die Auswertung der Spektren erfolgt unter Angabe der relativen Massen ( $m/z$ ) sowie der relativen Intensität in Prozent mit der Software VARIAN MS Workstation 6.9.2.

**ESI-Massenspektroskopie:** ESI-Massenspektren wurden auf einem LC-MSD-Gerät der HP/Agilent 1100 Series gemessen. Die Proben wurden in Methanol gelöst und direkt aus Methanol gesprüht.

**Hochaufgelöste Massenspektroskopie:** Die hochaufgelösten Massenspektren wurden von Dr. G. DRÄGER am Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover gemessen. Für die EI-Massenspektren stand ein VG Autospec mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV bereit. Die ESI-Massenspektren wurden mit einem Q-ToF Premier der Firma WATERS gemessen, das mit einer Acquity UPLC-Anlage gekoppelt war.

**XPS:** Die XPS-Spektren wurden von Dr. S. DAHLE im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. MAUS-FRIEDRICHS am Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien der Technischen Universität Clausthal aufgenommen. Als Röntgenquelle stand ein Modell des Typs FISON XR3E2-324 zur Verfügung, dessen Einstrahlwinkel 80° betrug. Die Passenergie betrug 80 eV. Bindungsenergien in den Spektren werden in eV angegeben.

**Kontaktwinkel:** Die Kontaktwinkelmessungen erfolgten im Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Clausthal. Unter einem Mikroskop wurden die Proben mit 3 µL dest. Wasser versehen. Jede Messung wurde als Video aufgezeichnet. Die Auswertung erfolgte an Einzelbildern des Videos mit der Software ImageJ in der Version 1.46r mit dem Plugin „Contact Angle“. Die jeweilige Festlegung des Kurvenverlaufs um den Wassertropfen, sowie die Wahl der Oberfläche des Holzchips erfolgte manuell.

Alternativ erfolgten die Messungen im Institut für Nichtmetallische Werkstoffe mit einem OCA 15plus der Firma DATAPHYSICS. Für die Messungen wurde dest. Wasser (3  $\mu$ L) auf die Proben aufgegeben. Die Auswertung erfolgte durch manuelle Definition der Wassertropfen und Oberfläche.

**UV/Vis-Spektroskopie:** Die UV/Vis-Spektren wurden auf einem V-650 der Firma JASCO erhalten. Die Messungen erfolgten mit der Einheit für die Messung mittels diffuser Reflexion durch Integration an einer Ulbricht-Kugel ( $\text{BaSO}_4$ ). Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software Spectra Manager Version 2.09.03 unter Verwendung des Moduls Spectra Analysis.

**Computertomographie:** Die niederaufgelösten computertomographischen Aufnahmen erfolgten durch A. FRANZ am Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft der Universität Leipzig. Die Aufnahmen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 90 kV und einem Strom von 40  $\mu$ A ausgeführt. Als Vorfilter diente eine 0.1 mm Kupferschicht. Die hochaufgelösten Computertomogramme wurden am Institut für Holzbiologie und Holzprodukte durch K. KRAUSE und T. KODDENBERG aufgezeichnet. Für die Messungen stand ein Phoenix Nanotom S der Firma GE zur Verfügung.

**Durchlicht-Röntgenmessungen:** Die Durchlicht-Röntgenmessungen erfolgten am Institut für Erdöl- und Erdgastechnik der TU Clausthal unter Verwendung eines Röntgentomographen Universal-HD400 der Firma BIO-IMAGING RESEARCH.

**Dünnschichtchromatographie:** Dünnschichtchromatogramme wurden auf DC-Alufolien mit Kieselgel 60 F254 der Firma MERCK angefertigt. Als Laufmittel dienten Gemische aus Petrolether (60/70) und Ethylacetat oder Dichlormethan. Die Detektion erfolgte mittels UV-Licht (366 und 254 nm).

**DFT-Rechnungen:** Alle Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen wurden mit Jaguar 8.3.012 (SCHRODINGER Inc.) auf fünf Workstations (Beowulf-Cluster, je ein AMD Phenom II X6 1090T Prozessor) durchgeführt. Als Betriebssystem kam Linux 2.6.18-238.el5 SMP (X86\_64) zum Einsatz. Die Parallelisierung erfolgte mit OpenMPI 1.6.5.<sup>[70]</sup>

Als Ausgangsgeometrien dienten MM2-optimierte Strukturen. Vollständige Geometrieoptimierungen wurden mit dem implementierten LACVP\* Basissatz (Hay-Wadt Pseudopotential (ECP) Basis für schwere Atome, N31G6\* für alle anderen) und mit dem B3LYP-Funktional durchgeführt. Alle erhaltenen Strukturen wurden durch das Fehlen imaginärer

Frequenzen als echte Minima bewiesen. Die angegebenen Ladungen wurden mit dem enthaltenen Programmpaket NBO in der Version 6.0 berechnet.<sup>[84]</sup>

**Schutzgas:** Als Schutzgas für Reaktionen diente hochreiner Stickstoff der Firma LINDE. Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle Reaktionen unter Schutzgas ausgeführt. Zu diesem Zweck wurden die Reaktionsgefäße grundsätzlich drei Mal evakuiert und anschließend mit Stickstoff gespült.

**Lösungsmittel:** Alle Lösungsmittel wurden vor der Verwendung am Rotationsverdampfer von den schwerflüchtigen Bestandteilen separiert. Wasserfreies Dichlormethan, Toluol und Tetrahydrofuran sowie trockener Diethylether wurden aus dem PureSolv MD 5-System des Herstellers INNOVATIVE TECHNOLOGY erhalten. Die Restfeuchtegehalte lagen nach Karl-Fischer-Titration für alle Lösungsmittel stets unter 40 ppm. Wasser- und sauerstofffreies Triethylamin wurde durch Trocknung über Natrium erhalten. Trockenes *N,N*-Dimethylformamid wurde kommerziell von SIGMA-ALDRICH oder ACROS ORGANICS erworben. Alle deuterierten Lösungsmittel wurden von der Firma DEUTERO bezogen.

**Chemikalien:** Alle Chemikalien, deren Synthese nicht im Folgenden beschrieben wird, waren kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Als Lieferanten kamen ABCR, ACROS ORGANICS, ALFA AESAR, FLUKA, MERCK, SIGMA-ALDRICH und TCI EUROPE zum Einsatz. Verbindung **35** wurde von M. SPILLER in Anlehnung an eine Literaturvorschrift synthetisiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.<sup>[36]</sup> M. RIES stellte eine Reihe der fluorierten, aktivierten Carbonsäuren her und stellte diese zur Verfügung.

**Holz:** Sowohl die Kiefernholz-Chips als auch die Kiefernholz-Würfel wurden freundlicherweise durch C. MAI vom Institut für Holzbiologie und Holzprodukte der Universität Göttingen zur Verfügung gestellt.

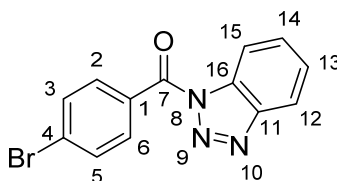
**Elementaranalysen:** Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Clausthal durch K. BODE gemessen. Für die Messungen stand ein Vario EL der Firma ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME zur Verfügung.

**Schmelzpunkte:** Die angegebenen Schmelzpunkte wurden in einer Schmelzpunktapparatur nach TOTTOLI erhalten.

**Fertigsäulen:** Bei den verwendeten Fertigsäulen handelt es sich um das Modell BondElut SCX des Herstellers VARIAN.

## 13.2 Synthesen organischer Moleküle

### Darstellung von 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-bromphenyl)methanon (**35**)<sup>[85]</sup>



Zu einer Suspension von 8.050 g (40.0 mmol) 4-Brombenzoesäure in 60 mL trockenem Dichlormethan wird eine Lösung von 14.240 g (120.0 mmol) 1*H*-Benzotriazol und 3.2 mL (44.0 mmol) Thionylchlorid in 150 mL trockenem Dichlormethan über einen Zeitraum von 30 min getropft. Das entstehende Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss werden 100 mL Wasser hinzugegeben. Die wässrige Phase wird mit  $3 \times 70$  mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $5 \times 100$  mL Wasser und 100 mL ges. Natriumchloridlösung extrahiert und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung aller flüchtiger Bestandteile wird das entstandene Rohprodukt mit Methanol gewaschen. Es werden 10.117 g (84%, beiger Feststoff) von **35** erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.33 (ddd,  $J$  = 8.2, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-15) 8.14 (ddd,  $J$  = 8.2, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-12), 8.11 – 8.07 (m, 2 H, H-2, H-6), 7.72 – 7.66 (m, 3 H, H-3, H-4, H-14), 7.53 (ddd,  $J$  = 8.2, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H-13) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 165.6 (C<sub>quat</sub>, C-7), 145.6 (C<sub>quat</sub>, C-11), 133.1 (+, 2 C, C-2, C-6), 132.1 (C<sub>quat</sub>, C-16), 131.7 (+, 2 C, C-3, C-5), 130.5 (+, C-14), 130.1 (C<sub>quat</sub>, C-4), 129.0 (C<sub>quat</sub>, C-1), 126.4 (+, C-13), 120.2 (+, C-12), 114.7 (+, C-15) ppm.

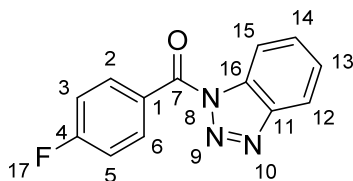
**<sup>15</sup>N-NMR (61 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 4.5 (N-9), -18.1 (N-10), -123.4 (N-8) ppm.

**EI-MS (20 eV);  $m/z$  (%):** 301.0 [M<sup>+</sup>] (20), 273.1 [M-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (100), 183.0 [M-Bt]<sup>+</sup> (90).

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3117, 3092, 3063, 1702, 1607, 1586, 1481, 1448, 1427, 1395, 1367, 1320, 1306, 1283, 1245, 1224, 1182, 1145, 1125, 1039, 1001, 966, 933, 866, 8834, 771, 748, 739, 681, 665, 645, 623, 586, 569, 539, 475, 457, 430, 411 cm<sup>-1</sup>.

**Smp.:** 135 °C.

### Darstellung von 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-fluorphenyl)methanon (**36**)<sup>[86]</sup>



Zu einer Suspension von 3.000 g (21.4 mmol) 4-Fluorbenzoesäure in 30 mL trockenem Dichlormethan wird eine Lösung von 7.907 g (66.4 mmol) 1*H*-Benzotriazol und 1.7 mL (23.6 mmol) Thionylchlorid in 20 mL trockenem Dichlormethan über einen Zeitraum von 30 min getropft. Das entstehende Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss werden 20 mL Wasser hinzugegeben. Die wässrige Phase wird mit 3 × 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 4 × 100 mL Wasser und 100 mL ges. Natriumchloridlösung extrahiert und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung aller flüchtiger Bestandteile werden 4.954 g (96%, weißer Feststoff) von **36** erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.41 (ddd,  $J$  = 8.2, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-15), 8.33 – 8.32 (m, 2 H, H-2, H-6), 8.20 (ddd,  $J$  = 8.2, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-12), 7.74 (ddd,  $J$  = 8.2, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H-14), 7.59 (ddd,  $J$  = 8.2, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H-13), 7.32 – 7.27 (m, 2 H, H-3, H-5) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 166.2 (C<sub>quat</sub>, d,  $J$  = 237.4 Hz, C-4), 165.3 (C<sub>quat</sub>, C-7), 145.7 (C<sub>quat</sub>, C-11), 134.7 (+, d,  $J$  = 9.8 Hz, 2 C, C-2, C-6), 132.4 (C<sub>quat</sub>, C-16), 130.5 (+, C-14), 127.6 (C<sub>quat</sub>, d,  $J$  = 3.1 Hz, C-1), 126.4 (+, C-13), 120.3 (+, C-12), 115.8 (+, d,  $J$  = 22.9 Hz, 2 C, C-3, C-5), 114.8 (+, C-15) ppm.

**<sup>15</sup>N-NMR (61 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 4.3 (N-9), -18.8 (N-10), -123.7 (N-8) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR (564 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = -108.9 (F-17) ppm.

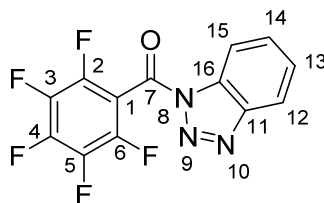
**EI-MS (20 eV);  $m/z$  (%):** 241.3 [M<sup>+</sup>] (20), 213.2 [M-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (100), 123.1 [M-Bt]<sup>+</sup> (70).

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3075, 1707, 1602, 1508, 1485, 1450, 1411, 1366, 1318, 1301, 1287, 1242, 1228, 1163, 1153, 1130, 1100, 1077, 1039, 1004, 966, 935, 890, 862, 845, 813, 779, 770, 749, 670, 658, 629, 609, 576, 562, 519, 498, 430, 411 cm<sup>-1</sup>.

**Smp.:** 114 °C.



### Darstellung von 1*H*-Benzotriazol-1-yl(pentafluorphenyl)methanon (**37**)<sup>[87]</sup>



Zu einer Suspension von 2.000 g (9.4 mmol) Pentafluorbenzoesäure in 20 mL trockenem Dichlormethan wird eine Lösung von 3.483 g (29.2 mmol) 1*H*-Benzotriazol und 0.8 mL (10.3 mmol) Thionylchlorid in 20 mL trockenem Dichlormethan über einen Zeitraum von 30 min getropft. Das entstehende Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss werden 20 mL Wasser hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird mit 10%iger Natronlauge neutralisiert. Die wässrige Phase wird mit 3 × 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 4 × 100 mL Wasser und 100 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile werden 2.656 g (90%, farbloser Feststoff) von **37** erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.40 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-15), 8.22 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-12), 7.81 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H-14), 7.65 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H-13) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 156.9 (C<sub>quat</sub>, C-7), 146.5 (C<sub>quat</sub>, C-11), 144.4 (m, 2 C, C-2, C-6), 143.8 (m, C-4), 137.7 (m, 2 C, C-3, C-5), 131.3 (+, C-15), 130.8 (C<sub>quat</sub>, C-16), 127.4 (+, C-13), 120.8 (+, C-12), 114.2 (+, C-15), 109.3 (C<sub>quat</sub>, C-1) ppm.

**<sup>15</sup>N-NMR (61 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 4.2 (N-9), -11.4 (N-10), -122.6 (N-8) ppm.

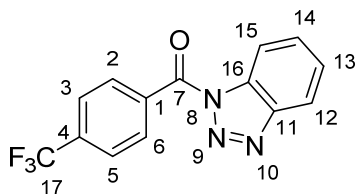
**<sup>19</sup>F-NMR (564 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = -137.6 – -137.7 (m, 2 F, F-2, F-6), -147.2 – -147.3 (m, 1 F, F-4), -159.3 – -159.4 (m, 2 F, F-3, F-5) ppm.

**EI-MS (20 eV);  $m/z$  (%):** 313.2 [M<sup>+</sup>] (30), 285.2 [M-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (65), 195.1 [M-Bt]<sup>+</sup> (100).

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3101, 2961, 1716, 1652, 1625, 1597, 1526, 1504, 1483, 1450, 1426, 1389, 1321, 1309, 1286, 1227, 1210, 1193, 1184, 1159, 1143, 1128, 1108, 1081, 1042, 1010, 1000, 977, 954, 914, 867, 819, 793, 772, 751, 730, 688, 657, 643, 617, 587, 56, 551, 496, 432 cm<sup>-1</sup>.

**Smp.:** 119 °C.

### Darstellung von 1*H*-Benzotriazol-1-yl[(4-trifluormethyl)phenyl]methanon (**38**)<sup>[88]</sup>



Zu einer Suspension von 5.704 g (30.0 mmol) 4-(Trifluormethyl)benzoesäure in 50 mL trockenem Dichlormethan wird eine Lösung von 11.078 g (93.0 mmol) 1*H*-Benzotriazol und 2.4 mL (33.0 mmol) Thionylchlorid in 50 mL trockenem Dichlormethan über einen Zeitraum von 30 min getropft. Das entstehende Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss werden 30 mL Wasser hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird mit 10proz. Natronlauge neutralisiert. Die wässrige Phase wird mit 3 × 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird über Kieselgel gereinigt (Petrolether:Ethylacetat 10:1). Es werden 5.476 g (63%, farbloser Feststoff) von **38** erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.40 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-15), 8.33 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H, H-2, H-6), 8.19 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-12), 7.85 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2 H, H-3, H-5), 7.74 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.1, 1.0 Hz, 1 H, H-14), 7.58 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.1, 1.0 Hz, 1 H, H-13) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 165.6 (C<sub>quat</sub>, C-7), 145.8 (C<sub>quat</sub>, C-11), 134.9 (C<sub>quat</sub>, q,  $J$  = 33.0 Hz, C-4), 132.1 (C<sub>quat</sub>, C-16), 132.0 (+, 2 C, C-2, C-6), 130.8 (+, C-14), 130.5 (C<sub>quat</sub>, C-1), 126.7 (+, C-13), 125.5 (+, q,  $J$  = 3.5 Hz, 2 C, C-3, C-5), 123.5 (C<sub>quat</sub>, q,  $J$  = 272.9 Hz, C-17), 120.4 (+, C-12), 114.8 (+, C-15) ppm.

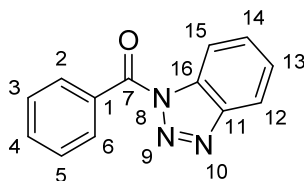
**<sup>15</sup>N-NMR (61 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 6.3 (N-9), -15.2 (N-10), -122.1 (N-8) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR (564 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = -61.2 (s, 3 F, F-17) ppm.

**EI-MS (20 eV);  $m/z$  (%):** 291.2 [M<sup>+</sup>] (20), 263.2 [M-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (100), 173.1 [M-Bt]<sup>+</sup> (90).

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3067, 2923, 2853, 1710, 1619, 1605, 1596, 1514, 1485, 1451, 1429, 1399, 1326, 1312, 1287, 1246, 1226, 1196, 1167, 1150, 1128, 1111, 1052, 1019, 1001, 960, 938, 889, 861, 844, 777, 761, 748, 716, 696, 658, 646, 630, 611, 570, 539, 489, 478, 464, 431, 414 cm<sup>-1</sup>.

**Smp.:** 121 °C.

**Darstellung von 1*H*-Benzotriazol-1-yl(phenyl)methanon (**39**)**<sup>[89]</sup>

Zu einer Suspension von 2.000 g (16.4 mmol) Benzoesäure in 10 mL trockenem Dichlormethan wird eine Lösung von 6.048 g (50.7 mmol) 1*H*-Benzotriazol und 1.3 mL (17.9 mmol) Thionylchlorid in 15 mL trockenem Dichlormethan über einen Zeitraum von 30 min getropft. Das entstehende Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss werden 10 mL Wasser hinzugegeben. Die wässrige Phase wird mit 3 × 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 5 × 100 mL Wasser extrahiert und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile werden 3.176 g (79%, farbloser Feststoff) von **39** erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.39 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-15), 8.24 – 8.20 (m, 2 H, H-2, H-6), 8.17 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-12), 7.72 – 7.67 (m, 2 H, H-4, H-14), 7.60 – 7.56 (m, 2 H, H-3, H-5), 7.55 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H-13) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 166.7 (C<sub>quat</sub>, C-7), 145.7 (C<sub>quat</sub>, C-11), 133.6 (+, C-14), 132.3 (C<sub>quat</sub>, C-16), 131.7 (+, 2 C, C-2, C-6), 131.5 (C<sub>quat</sub>, C-1), 130.4 (+, C-4), 128.4 (+, 2 C, C-3, C-5), 126.3 (+, C-13), 120.2 (+, C-12), 114.8 (+, C-15) ppm.

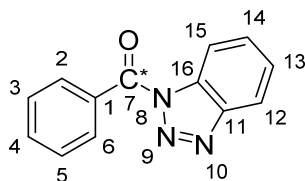
**<sup>15</sup>N-NMR (61 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 5.0 (N-9), -19.3 (N-10), -123.5 (N-8) ppm.

**EI-MS (20 eV);  $m/z$  (%):** 223.1 [ $M^+$ ] (10), 195.0 [ $M-N_2$ ]<sup>+</sup> (80), 105.0 [ $M-Bt$ ]<sup>+</sup> (100).

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3102, 3068, 2980, 2656, 1703, 1598, 1580, 1487, 1449, 1378, 1360, 1319, 1305, 1286, 1244, 1227, 1183, 1153, 1129, 1108, 1094, 1049, 1036, 1003, 972, 954, 938, 883, 791, 772, 750, 715, 694, 682, 657, 634, 617, 584, 564, 530, 457, 434 cm<sup>-1</sup>.

**Smp.:** 112 °C.

### Darstellung von 1*H*-Benzotriazol-1-yl(phenyl)methanon- $\alpha$ - $^{13}\text{C}$ (**40**)



Zu einer Suspension von 0.500 g (4.1 mmol)  $\alpha$ - $^{13}\text{C}$ -Benzoessäure in 20 mL trockenem Dichlormethan wird eine Lösung von 1.500 g (12.6 mmol) 1*H*-Benzotriazol und 0.3 mL (4.5 mmol) Thionylchlorid in 10 mL trockenem Dichlormethan über einen Zeitraum von 30 min getropft. Das entstehende Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss werden 20 mL Wasser hinzugegeben. Die wässrige Phase wird mit 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $5 \times 100$  mL Wasser extrahiert und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile werden 0.779 g (85%, farbloser Feststoff) von **40** erhalten.

**$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 8.35 – 8.31 (m, 1 H, H-15), 8.21 – 8.17 (m, 2 H, H-2, H-6), 8.13 – 8.10 (m, 1 H, H-12), 7.67 – 7.62 (m, 2 H, H-4, H-14), 7.56 – 7.51 (m, 2 H, H-3, H-5), 7.51 – 7.47 (m, 1 H, H-13) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 166.5 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , C-7), 145.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , d,  $J$  = 3.4 Hz, C-11), 133.5 (+, C-14), 132.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , C-16), 131.6 (+, d,  $J$  = 2.2 Hz, 2 C, C-2, C-6), 131.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , d,  $J$  = 69.3 Hz, C-1), 130.2 (+, C-4), 128.2 (+, d,  $J$  = 4.4 Hz, C-3, C-5), 126.1 (+, C-13), 120.0 (+, C-12), 114.6 (+, C-15) ppm.

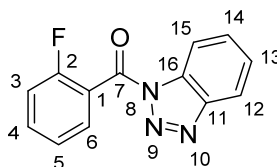
**$^{15}\text{N}$ -NMR (61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 5.5 (d,  $J$  = 4.1 Hz, N-9), -18.9 (N-10), -123.2 (d,  $J$  = 11.4 Hz, N-8) ppm.

**EI-MS (20 eV);  $m/z$  (%):** 224.2 [ $\text{M}^+$ ] (10), 196.1 [ $\text{M}-\text{N}_2$ ] $^+$  (100), 106.0 [ $\text{M}-\text{Bt}$ ] $^+$  (80).

**HRMS (ESI):** ber.: 247.0678 [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$ , gef.: 247.0677 ( $\Delta$  = 0.4 ppm).

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3103, 3068, 1665, 1599, 1580, 1487, 1449, 1375, 1354, 1319, 1305, 1286, 1237, 1225, 1181, 1154, 1132, 1107, 1093, 1048, 1035, 1004, 972, 876, 787, 771, 751, 693, 678, 656, 633, 617, 583, 563, 529, 456, 433  $\text{cm}^{-1}$ .

**Smp.:** 112 °C.

**Darstellung von 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2-fluorphenyl)methanon (41)**

Zu einer Lösung von 4.730 g (39.7 mmol) 1*H*-Benzotriazol in 40 mL trockenem Dichlormethan werden 2.26 mL (18.9 mmol) 2-Fluorbenzoylchlorid getropft. Das entstehende Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionslösung mit  $9 \times 100$  mL Wasser sowie  $1 \times 100$  mL ges. Natriumchloridlösung extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingengt. Es werden 4.590 g (98%, farbloser Feststoff) von **41** erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 8.40 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-15), 8.17 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-12), 7.80 (ddd,  $J$  = 8.0, 6.7, 1.8 Hz, 1 H, H-6), 7.73 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H-14), 7.68 – 7.63 (m, 1 H, H-4), 7.57 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H-13), 7.36 (ddd,  $J$  = 8.7, 7.6, 1.0 Hz, 1 H, H-5), 7.27 (ddd,  $J$  = 9.6, 8.4, 1.0 Hz, 1 H, H-3) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 164.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , C-7), 160.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , d,  $J$  = 255.3 Hz, C-2), 146.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , C-11), 134.4 (+, d,  $J$  = 8.5 Hz, C-4), 131.4 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , C-16), 131.2 (+, C-14), 130.5 (+, C-13), 126.5 (+, C-13), 124.2 (+, d,  $J$  = 3.5 Hz, C-5), 121.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , d,  $J$  = 14.0 Hz, C-1), 120.2 (+, C-12), 116.4 (+, d,  $J$  = 21.5 Hz, C-3), 114.3 (+, C-15) ppm.

**$^{15}\text{N-NMR}$  (61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 6.5 (N-9), -16.4 (N-10), -122.2 (N-8) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$  (564 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = -110.3 (s, 1 F, F-2) ppm.

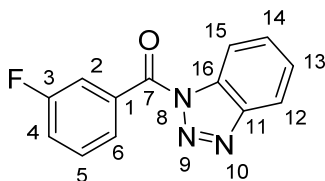
**ESI-MS;  $m/z$  (%):** 505.1  $[2 \cdot \text{M} + \text{Na}]^+$ , 264.0  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ .

**HRMS (ESI):** ber.: 264.0549  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , gef.: 264.0547 ( $\Delta$  = 0.8 ppm).

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3117, 3085, 1965, 1933, 1814, 1725, 1612, 1596, 1583, 1484, 1451, 1366, 1319, 1287, 1245, 1165, 1147, 1123, 1096, 1051, 1003, 938, 895, 871, 814, 748, 708, 671, 635, 590, 566, 549, 518, 457, 433  $\text{cm}^{-1}$ .

**Smp.:** 100 °C.

### Darstellung von 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3-fluorphenyl)methanon (**42**)<sup>[88]</sup>



Zu einer Suspension von 3.000 g (21.4 mmol) 3-Fluorbenzoesäure in 20 mL trockenem Dichlormethan wird eine Lösung von 7.900 g (66.4 mmol) 1*H*-Benzotriazol und 1.7 mL (23.6 mmol) Thionylchlorid in 20 mL trockenem Dichlormethan über einen Zeitraum von 30 min getropft. Das entstehende Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss werden 20 mL Wasser hinzugegeben. Die wässrige Phase wird mit 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 5 × 100 mL Wasser extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die eingeeengte Reaktionslösung wird über eine Fertigsäule gereinigt (Dichlormethan). Es werden 4.220 g (82%, farbloser Feststoff) von **42** erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.33 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-15), 8.13 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-12), 8.02 (ddd,  $J$  = 7.9, 1.8, 1.0 Hz, 1 H, H-6), 7.93 (ddd,  $J$  = 9.3, 2.6, 1.8 Hz, 1 H, H-2), 7.68 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.0, 1.0 Hz, 1 H, H-13), 7.57 – 7.50 (m, 2 H, H-5, H-14), 7.37 (dddd,  $J$  = 11.0, 8.3, 2.6, 1.0 Hz, 1 H, H-4) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 165.2 (C<sub>quat</sub>, d,  $J$  = 2.5 Hz, C-7), 162.2 (C<sub>quat</sub>, d,  $J$  = 248.4 Hz, C-3), 145.7 (C<sub>quat</sub>, C-11), 133.3 (C<sub>quat</sub>, d,  $J$  = 7.5 Hz, C-1), 132.1 (C<sub>quat</sub>, C-16), 130.5 (+, C-13), 130.0 (+, d,  $J$  = 7.9 Hz, C-5), 127.5 (+, d,  $J$  = 3.3 Hz, C-6), 126.4 (+, C-14), 120.2 (+, C-12), 118.6 (+, d,  $J$  = 24.0 Hz, C-2), 114.7 (+, C-15) ppm.

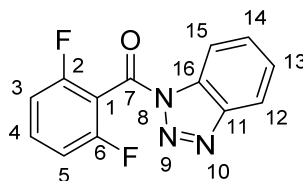
**<sup>15</sup>N-NMR (61 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 5.5 (N-9), -16.6 (N-10), -122.7 (N-8) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR (564 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = -111.7 (s, 1 F, F-3) ppm.

**EI-MS (20 eV);  $m/z$  (%):** 241.1 [M<sup>+</sup>] (15), 213.2 [M-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (75), 123.0 [M-Bt]<sup>+</sup> (100).

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3079, 1708, 1667, 1652, 1606, 1589, 1482, 1450, 1444, 1376, 1366, 1319, 1305, 1286, 1264, 1233, 1191, 1165, 1148, 1129, 1104, 1081, 1043, 1004, 982, 960, 950, 915, 883, 817, 800, 791, 777, 769, 749, 734, 688, 669, 656, 634, 607, 574, 563, 537, 524, 511, 447, 431, 420, 409 cm<sup>-1</sup>.

**Smp.:** 100 – 101 °C.

**Darstellung von 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2,6-difluorphenyl)methanon (43)**

Zu einer Lösung von 6.760 g (56.8 mmol) 1*H*-Benzotriazol in 40 mL trockenem Dichlormethan werden 3.4 mL (27.0 mmol) 2,6-Difluorbenzoylchlorid getropft. Das entstehende Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionslösung mit  $8 \times 100$  mL Wasser sowie 100 mL ges. Natriumchloridlösung extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt. Es werden 7.165 g (99%, farbloser Feststoff, Verunreinigung: 3% 1*H*-Benzotriazol) von **43** erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.40 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-15), 8.16 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-12), 7.74 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H-14), 7.61 – 7.54 (m, 2 H, H-4, H-13), 7.11 – 7.06 (m, 2 H, H-3, H-5) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 162.6 (C<sub>quat</sub>, dd,  $J$  = 255.4, 6.6 Hz, 2 C, C-2, C-6), 160.0 (C<sub>quat</sub>, C-7), 146.4 (C<sub>quat</sub>, C-11), 133.8 (+, t,  $J$  = 10.2 Hz, C-4), 131.1 (C<sub>quat</sub>, C-16), 130.1 (+, C-14), 126.9 (+, C-13), 120.5 (+, C-12), 114.4 (+, C-15), 112.1 (C<sub>quat</sub>, t,  $J$  = 20.0 Hz, C-1), 112.0 (+, dd,  $J$  = 20.9, 3.8 Hz, 2 C, C-3, C-5) ppm.

**<sup>15</sup>N-NMR (61 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 6.5 (N-9), -13.7 (N-10), -120.6 (N-8) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR (564 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = -110.1 (2 F, F-2, F-6) ppm.

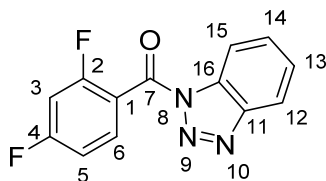
**ESI-MS;  $m/z$  (%):** 282.0 [M+Na]<sup>+</sup> (100).

**HRMS (ESI):** ber.: 282.0455 [M+Na]<sup>+</sup>, gef.: 282.0453 ( $\Delta$  = 0.7 ppm).

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3109, 1724, 1625, 1594, 1474, 1450, 1386, 1327, 1287, 1246, 1146, 1132, 1044, 1013, 939, 887, 792, 773, 757, 695, 606, 574, 512, 432 cm<sup>-1</sup>.

**Smp.:** 131 °C.

### Darstellung von 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2,4-difluorphenyl)methanon (**44**)



Zu einer Lösung von 2.830 g (23.8 mmol) 1*H*-Benzotriazol in 25 mL trockenem Dichlormethan werden 1.4 mL (11.3 mmol) 2,4-Difluorbenzoylchlorid getropft. Das entstehende Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionslösung mit  $6 \times 100$  mL Wasser sowie 100 mL ges. Natriumchloridlösung extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt. Es werden 2.850 g (97%, farbloser Feststoff) von **44** erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 8.38 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-15), 8.17 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-12), 7.84 (ddd,  $J$  = 8.7, 7.6, 6.3 Hz, 1 H, H-6), 7.74 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H-13), 7.58 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H-14), 7.09 (dddd,  $J$  = 11.1, 7.8, 2.5, 1.0 Hz, 1 H, H-5), 7.01 (ddd,  $J$  = 11.0, 8.7, 2.4 Hz, 1 H, H-3) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 165.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , dd,  $J$  = 256.6, 12.1 Hz, C-4), 163.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , C-7), 161.4 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , dd,  $J$  = 258.2, 11.9 Hz, C-2), 146.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , C-11), 133.1 (+, dd,  $J$  = 10.9, 3.3 Hz, C-6), 131.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , C-16), 130.5 (+, C-14), 126.5 (+, C-13), 120.3 (+, C-12), 117.7 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , dd,  $J$  = 13.5, 3.6 Hz, C-1), 114.3 (+, C-15), 111.8 (+, dd,  $J$  = 21.9, 4.2 Hz, C-5), 105.0 (+, dd,  $J$  = 25.4, 25.4 Hz, C-3) ppm.

**$^{15}\text{N-NMR}$  (61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 6.1 (N-9), -16.0 (N-10), -122.6 (N-8) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$  (564 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = -101.6 (d,  $J$  = 11.8 Hz, 1 F, F-4), -105.0 (d,  $J$  = 11.8 Hz, 1 F, F-2) ppm.

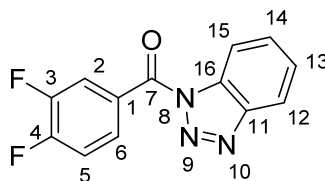
**EI-MS (20 eV);  $m/z$  (%):** 259.1 [ $\text{M}^+$ ] (15), 231.1 [ $\text{M-N}_2$ ] $^+$  (60), 141.0 [ $\text{M-Bt}$ ] $^+$  (100).

**HRMS (ESI):** ber.: 282.0455 [ $\text{M+Na}$ ] $^+$ , gef.: 282.0458 ( $\Delta$  = 1.1 ppm).

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3107, 3090, 1719, 1611, 1503, 1486, 1452, 1436, 1380, 1311, 1284, 1263, 1226, 1155, 1133, 1120, 1096, 1052, 977, 937, 881, 866, 824, 771, 754, 699, 663, 627, 599, 534, 458, 431  $\text{cm}^{-1}$ .

**Smp.:** 97 °C.



**Darstellung von 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3,4-difluorphenyl)methanon (45)**

Zu einer Lösung von 2.830 g (23.8 mmol) 1*H*-Benzotriazol in 25 mL trockenem Dichlormethan werden 1.4 mL (11.3 mmol) 3,4-Difluorbenzoylchlorid getropft. Das entstehende Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionslösung mit 6 × 100 mL Wasser extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und bis auf ein Volumen von ca. 10 mL eingengt. Der Rückstand wird über eine Fertigsäule gereinigt (Dichlormethan). Es werden 2.83 g (96%, farbloser Feststoff) von **45** erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.35 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-15), 8.20 – 8.14 (m, 2 H, H-6, H-12), 8.13 – 8.09 (m, 1 H, H-2), 7.71 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H-14), 7.56 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H-13), 7.37 (ddd,  $J$  = 9.6, 8.3, 7.7 Hz, 1 H, H-5) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 164.1 (C<sub>quat</sub>, C-7), 156.6 (C<sub>quat</sub>, dd,  $J$  = 259.9, 13.4 Hz, C-4), 152.5 (C<sub>quat</sub>, dd,  $J$  = 251.2, 13.0 Hz, C-3), 145.7 (C<sub>quat</sub>, C-11), 132.2 (C<sub>quat</sub>, C-16), 130.7 (+, C-14), 129.2 (+, dd,  $J$  = 7.7, 4.3 Hz, C-2), 128.1 (C<sub>quat</sub>, dd,  $J$  = 5.5, 3.3 Hz, C-1), 126.6 (+, C-13), 121.4 (+, d,  $J$  = 19.5 Hz, C-6), 120.3 (+, C-12), 117.5 (+, d,  $J$  = 17.8 Hz, C-5), 114.8 (+, C-15) ppm.

**<sup>15</sup>N-NMR (61 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 4.2 (N-9), -16.7 (N-10), -123.5 (N-8) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR (564 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = -128.5 (d,  $J$  = 21.5 Hz, F-4), -136.1 (d,  $J$  = 21.5 Hz, F-3) ppm.

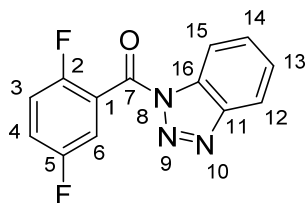
**ESI-MS;  $m/z$  (%):** 259 [M<sup>+</sup>] (15), 231 [M-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (70), 141 [M-Bt]<sup>+</sup> (100), 113 [M-Bt-CO]<sup>+</sup> (65).

**HRMS (EI, 70 eV):** ber.: 259.0557, gef.: 259.0559 ( $\Delta$  = 0.7 ppm).

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3112, 3061, 1708, 1682, 1615, 1603, 1594, 1511, 1482, 1449, 1430, 1376, 1369, 1323, 1310, 1288, 1278, 1232, 1214, 1184, 1155, 1142, 1131, 1124, 1096, 1074, 1038, 1001, 976, 962, 957, 948, 918, 886, 842, 824, 772, 755, 738, 699, 671, 659, 630, 605, 571, 549, 525, 462, 456, 434 cm<sup>-1</sup>.

**Smp.:** 100 – 101 °C.

### Darstellung von 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2,5-difluorphenyl)methanon (46)



Zu einer Lösung von 2.830 g (23.8 mmol) 1*H*-Benzotriazol in 25 mL trockenem Dichlormethan werden 1.4 mL (11.3 mmol) 2,5-Difluorbenzoylchlorid getropft. Das entstehende Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionslösung mit  $6 \times 100$  mL Wasser sowie 100 mL ges. Natriumchloridlösung extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingengt. Es werden 2.840 g (97%, farbloser Feststoff) von **46** erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 8.38 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-15), 8.17 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-12), 7.75 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H-14), 7.59 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H-13), 7.49 (ddd,  $J$  = 7.8, 4.8, 3.1 Hz, 1 H, H-6), 7.37 – 7.31 (m, 1 H, H-4), 7.24 (ddd,  $J$  = 13.3, 9.0, 4.2 Hz, 1 H, H-3) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 162.8 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , C-7), 158.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , dd,  $J$  = 245.4, 2.3 Hz, C-5), 156.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , dd,  $J$  = 251.3, 3.3 Hz, C-2), 146.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , C-11), 131.2 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , C-16), 130.7 (+, C-14), 126.7 (+, C-13), 122.3 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , dd,  $J$  = 16.6, 7.7 Hz, C-1), 121.0 (+, dd,  $J$  = 24.3, 8.9 Hz, C-4), 120.4 (+, C-12), 117.9 (+, dd,  $J$  = 24.3, 8.3 Hz, C-3), 117.6 (+, dd,  $J$  = 26.4, 2.4 Hz, C-6), 114.3 (+, C-15) ppm.

**$^{15}\text{N-NMR}$  (61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 4.2 (N-9), -16.7 (N-10), -122.6 (N-8) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$  (564 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = -116.1 (d,  $J$  = 17.8 Hz, 1 F, F-2), -117.9 (d,  $J$  = 17.9 Hz, 1 F, F-5) ppm.

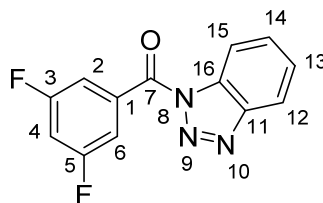
**EI-MS (20 eV);  $m/z$  (%):** 259.2 [ $\text{M}^+$ ] (20), 231.1 [ $\text{M-N}_2$ ] $^+$  (60), 141.0 [ $\text{M-Bt}$ ] $^+$  (100).

**HRMS (ESI):** ber.: 282.0455 [ $\text{M+Na}$ ] $^+$ , gef.: 282.0454 ( $\Delta$  = 0.4 ppm).

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3387, 3077, 1701, 1661, 1624, 1606, 1485, 1455, 1427, 1382, 1326, 1292, 1268, 1211, 1148, 1131, 1042, 1005, 975, 917, 895, 849, 828, 783, 757, 732, 656, 619, 533, 485, 433  $\text{cm}^{-1}$ .

**Smp.:** 134 °C.

### Darstellung von 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3,5-difluorphenyl)methanon (**47**)<sup>[88]</sup>



Zu einer Lösung von 5.280 g (44.4 mmol) 1*H*-Benzotriazol in 40 mL trockenem Dichlormethan werden 2.5 mL (21.1 mmol) 3,5-Difluorbenzoylchlorid getropft. Das entstehende Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionslösung mit 6 × 100 mL Wasser extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die eingeeengte Reaktionslösung wird über eine Fertigsäule gereinigt (Dichlormethan). Es werden 4.620 g (85%, farbloser Feststoff) von **47** erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.24 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-15), 8.07 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-12), 7.75 – 7.70 (m, 2 H, H-2, H-6), 7.64 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H-13), 7.50 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H-14), 7.09 (tt,  $J$  = 8.5, 2.4 Hz, 1 H, H-4) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 164.2 (C<sub>quat</sub>, t,  $J$  = 3.0 Hz, C-7), 162.6 (C<sub>quat</sub>, dd,  $J$  = 250.9, 12.1 Hz, 2 C, C-3, C-5), 145.8 (C<sub>quat</sub>, C-11), 134.2 (C<sub>quat</sub>, t,  $J$  = 9.9 Hz, C-1), 132.1 (C<sub>quat</sub>, C-16), 130.8 (+, C-14), 126.8 (+, C-13), 120.4 (+, C-12), 114.9 (+, dd,  $J$  = 22.1, 6.5 Hz, 2 C, C-2, C-6), 114.8 (+, C-15), 109.1 (+, t,  $J$  = 25.0 Hz, C-4) ppm.

**<sup>15</sup>N-NMR (61 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 4.5 (N-9), -15.4 (N-10), -123.3 (N-8) ppm.

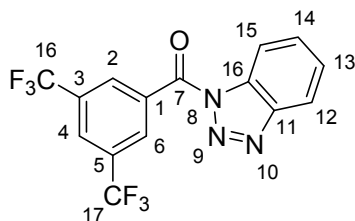
**<sup>19</sup>F-NMR (564 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = -108.5 (s, 2 F, F-3, F-5) ppm.

**EI-MS (20 eV);  $m/z$  (%):** 259.1 [ $M^+$ ] (15), 231.1 [ $M-N_2$ ]<sup>+</sup> (70), 141.0 [ $M-Bt$ ]<sup>+</sup> (100).

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3091, 3066, 1699, 1621, 1592, 1483, 1451, 1436, 1380, 1323, 1308, 1285, 1234, 1191, 1145, 1124, 1106, 1051, 998, 991, 978, 917, 889, 879, 859, 854, 803, 779, 772, 758, 743, 664, 658, 644, 617, 571, 546, 526, 507, 499, 492, 435 cm<sup>-1</sup>.

**Smp.:** 110 – 111 °C.

### Darstellung von 1*H*-Benzotriazol-1-yl[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]methanon (**48**)<sup>[88]</sup>



Zu einer Suspension von 5.000 g (19.4 mmol) 3,5-Bis(trifluormethyl)benzoesäure in 20 mL trockenem Dichlormethan wird eine Lösung von 7.150 g (60.1 mmol) 1*H*-Benzotriazol und 1.6 mL (21.3 mmol) Thionylchlorid in 20 mL trockenem Dichlormethan über einen Zeitraum von 30 min getropft. Das entstehende Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss werden 20 mL Wasser hinzugegeben. Die wässrige Phase wird mit 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 4 × 50 mL Wasser extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt. Das Rohprodukt wird über eine Fertigsäule gereinigt (Dichlormethan). Es werden 6.820 g (98%, farbloser Feststoff) von **48** erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.73 – 8.70 (m, 2 H, H-2, H-6), 8.39 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-15), 8.21 – 8.18 (m, 2 H, H-4, H-12), 7.76 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H-14), 7.61 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H-13) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 163.9 (C<sub>quat</sub>, C-7), 145.9 (C<sub>quat</sub>, C-11), 133.6 (C<sub>quat</sub>, C-16), 132.2 (C<sub>quat</sub>, q,  $J$  = 34.1 Hz, 2 C, C-3, C-5), 132.0 (C<sub>quat</sub>, C-1), 131.7 (+, q,  $J$  = 3.3 Hz, 2 C, C-2, C-6), 131.1 (+, C-14), 127.0 (+, C-13), 126.8 (m, C-4), 122.8 (C<sub>quat</sub>, q,  $J$  = 272.2 Hz, 2 C, C-16, C-17), 120.6 (+, C-12), 114.7 (+, C-15) ppm.

**<sup>15</sup>N-NMR (61 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 3.2 (N-9), -14.3 (N-10), -124.4 (N-8) ppm.

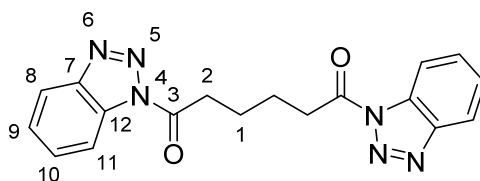
**<sup>19</sup>F-NMR (564 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = -62.9 (6 F, F-16, F-17) ppm.

**EI-MS (20 eV);  $m/z$  (%):** 359.1 [M<sup>+</sup>] (20), 331.1 [M-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (100), 241.1 [M-Bt]<sup>+</sup> (95).

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3125, 3047, 1698, 1615, 1599, 1486, 1454, 1386, 1347, 1326, 1274, 1210, 1180, 1128, 1099, 1043, 1009, 965, 921, 846, 788, 772, 757, 707, 694, 681, 640, 561, 432 cm<sup>-1</sup>.

**Smp.:** 84 °C.

### Darstellung von 1,6-Bis(1*H*-benzotriazol-1-yl)hexan-1,6-dion (**50**)<sup>[90]</sup>



Zu einer Lösung von 10.107 g (84.9 mmol) 1*H*-Benzotriazol und 2.18 mL (30.1 mmol) Thionylchlorid in 50 mL trockenem Dichlormethan werden 2.000 g (13.7 mmol) Adipinsäure gegeben. Das entstehende Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionslösung bis auf ein Restvolumen von ca. 10 mL eingengt und über Kieselgel getrennt (Dichlormethan). Es werden 0.743 g (16%, farbloser Feststoff) von **50** erhalten.

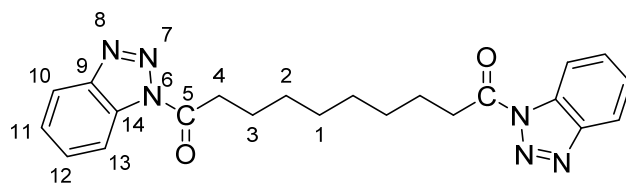
**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.24 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 2 H, H-11), 8.06 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 2 H, H-8), 7.60 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 2 H, H-10), 7.45 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 2 H, H-9), 3.42 – 3.35 (m, 4 H, H-2), 1.92 – 1.84 (m, 4 H, H-1) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 172.0 (C<sub>quat</sub>, 2 C, C-3), 146.3 (C<sub>quat</sub>, 2 C, C-7), 131.1 (C<sub>quat</sub>, 2 C, C-12), 130.5 (+, 2 C, C-10), 126.2 (+, 2 C, C-9), 120.2 (+, 2 C, C-8), 114.5 (+, 2 C, C-11) ppm.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3143, 3081, 3029, 2993, 2960, 2909, 2872, 2800, 2708, 1745, 1624, 1594, 1487, 1462, 1452, 1433, 1411, 1385, 1346, 1326, 1310, 1280, 1268, 1229, 1206, 1164, 1144, 1124, 1081, 1070, 1043, 1022, 1005, 981, 958, 900, 861, 790, 771, 739, 659, 631, 624, 570, 540, 503, 429, 418, 409 cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS (20 eV);  $m/z$  (%):** 348.3 [M<sup>+</sup>] (4), 320.3 [M-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (2), 292.3 [M-N<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (2), 230.3 [M-Bt]<sup>+</sup> (5), 200.2 [M-Bt-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (12).

### Darstellung von 1,10-Bis(1*H*-benzotriazol-1-yl)decan-1,10-dion (**52**)<sup>[91]</sup>



Zu einer Lösung von 10.955 g (92.0 mmol) 1*H*-Benzotriazol und 2.37 mL (32.6 mmol) Thionylchlorid in 50 mL trockenem Dichlormethan werden 3.000 g (14.8 mmol) Sebacinsäure gegeben. Das entstehende Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionslösung bis auf ein Restvolumen von ca. 10 mL eingengt und über Kieselgel getrennt (Dichlormethan). Es werden 6.000 g (69%, farbloser Feststoff) von **52** erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.24 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 2 H, H-13), 8.06 (ddd,  $J$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 2 H, H-10), 7.60 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 2 H, H-12), 7.45 (ddd,  $J$  = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 2 H, H-11), 3.41 – 3.36 (m, 4 H, H-4), 1.93 – 1.85 (m, 4 H, H-3), 1.52 – 1.44 (m, 4 H, H-2), 1.44 – 1.37 (m, 4 H, H-1) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 172.5 (C<sub>quat</sub>, 2 C, C-5), 146.0 (C<sub>quat</sub>, 2 C, C-9), 131.0 (C<sub>quat</sub>, 2 C, C-14), 130.2 (+, 2 C, C-12), 125.9 (+, 2 C, C-11), 120.0 (+, 2 C, C-10), 114.3 (+, 2 C, C-13), 35.3 (-, 2 C, C-4), 29.0 (-, 2 C, C-1), 28.9 (-, 2 C, C-2), 24.2 (-, 2 C, C-3) ppm.

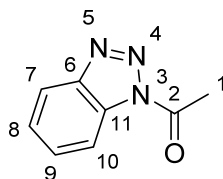
**<sup>15</sup>N-NMR (61 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 2.5 (2 N, N-7), -19.2 (2 N, N-8), -120.7 (2 N, N-6) ppm.

**Elementaranalyse:** ber.: C: 65.33, H: 5.98, N: 20.78, gef.: C: 65.93, H: 5.78, N: 20.99.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3106, 3069, 3051, 3025, 2943, 2923, 2851, 1745, 1606, 1595, 1487, 1464, 1452, 1429, 1405, 1380, 1367, 1343, 1325, 1310, 1287, 1232, 1210, 1163, 1143, 1121, 1083, 1066, 1005, 954, 909, 848, 783, 769, 752, 717, 659, 640, 575, 542, 511, 470, 429 cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS (20 eV);  $m/z$  (%):** 404.3 [M<sup>+</sup>] (2), 376.3 [M-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (2), 348.3 [M-N<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (4), 286.3 [M-Bt]<sup>+</sup> (12).

**Smp.:** 132 °C.

**Darstellung von 1-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)ethan-1-on (**54**)**<sup>[92]</sup>

Zu einer Lösung von 0.95 mL Essigsäure in 5 mL abs. Dichlormethan wird eine Lösung von 6.150 g 1*H*-Benzotriazol und 1.30 mL Thionylchlorid in 20 mL abs. Dichlormethan getropft. Das entstehende Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss werden 10 mL Wasser zugegeben und die wässrige Phase nach Phasentrennung mit  $5 \times 30$  mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $3 \times 100$  mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt. Es werden 2.805 g (92%, hellgelber Feststoff) von **54** erhalten.

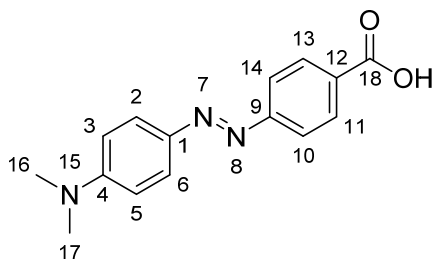
**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.29 (ddd,  $J$  = 8.4, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-10), 8.13 (ddd,  $J$  = 8.4, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, H-7), 7.66 (ddd,  $J$  = 8.4, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H-9), 7.52 (ddd,  $J$  = 8.4, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, H-8), 3.01 (s, 3 H, H-1) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 169.6 (C<sub>quat</sub>, C-2), 146.3 (C<sub>quat</sub>, C-6), 131.0 (C<sub>quat</sub>, C-11), 130.5 (+, C-9), 126.2 (+, C-8), 120.2 (+, C-7), 114.4 (+, C-10), 23.3 (+, C-1) ppm.

**EI-MS (20 eV);  $m/z$  (%):** 162.1 [M<sup>+</sup>] (10), 146.0 [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (15), 132.9 [M-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (65), 119.0 [M-Bt]<sup>+</sup> (70).

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3119, 3060, 3020, 2993, 2794, 1730, 1638, 1606, 1594, 1481, 1447, 1423, 1386, 1371, 1351, 1326, 1308, 1286, 1233, 1209, 1188, 1141, 1124, 1099, 1079, 1062, 1042, 1002, 953, 872, 781, 771, 751, 686, 661, 620, 595, 555, 550, 504, 435, 423, 409 cm<sup>-1</sup>.

### Darstellung von 4-*{(E)-[4-(Dimethylamino)phenyl]diazenyl}*benzoesäure (**56**)<sup>[71]</sup>



Zu einer Lösung von 4.420 g (41.7 mmol) Natriumcarbonat in 150 mL dest. Wasser werden 4.420 g (32.2 mmol) 4-Aminobenzoesäure und 5.740 g (83.2 mmol) Natriumnitrit gegeben. Die entstehende Lösung wird bei 0 °C zu einer Lösung von 13.3 mL konz. Salzsäure in 65 mL dest. Wasser getropft. Im Anschluss werden 10.0 mL (79.2 mmol) *N,N*-Dimethylanilin und 16 mL Eisessig zugegeben. Der entstehende rote Niederschlag wird über einen Büchnertrichter abgesaugt und mit 250 mL dest. Wasser und 250 mL Methanol gewaschen. Trocknung im Vakuum ergibt 9.777 g (87%, roter Feststoff) von **56**.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.09 – 8.05 (m, 2 H, H-11, H-13), 7.85 – 7.80 (m, 4 H, H-2, H-6, H-10, H-14), 6.87 – 6.82 (m, 2 H, H-3, H-5), 3.08 (s, 6 H, H-16, H-17) ppm.

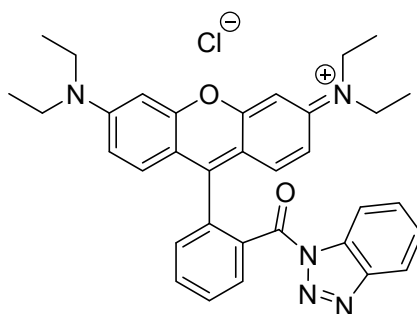
**<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 166.9 (C<sub>quat</sub>, C-18), 155.0 (C<sub>quat</sub>, C-9), 153.0 (C<sub>quat</sub>, C-4), 142.6 (C<sub>quat</sub>, C-1), 130.8 (C<sub>quat</sub>, C-12), 130.5 (+, 2 C, C-11, C-13), 125.2 (+, 2 C, C-2, C-6), 121.7 (+, 2 C, C-10, C-14), 111.6 (+, 2 C, C-3, C-5), 39.8 (+, 2 C, C-16, C-17) ppm.

**<sup>15</sup>N-NMR (61 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 123.2 (N-7 oder N-8), 86.3 (N-7 oder N-8), -319.8 (N-15) ppm.

**Zers.:** 255 °C.

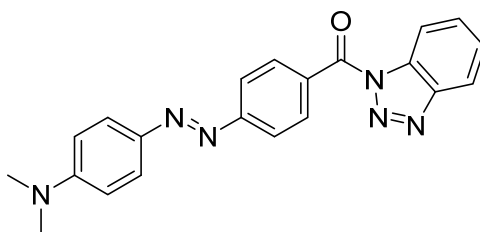


**Darstellung von 9-[2-(1*H*-Benzotriazol-1-ylcarbonyl)phenyl]-6-(diethylamino)-*N,N*-diethyl-3*H*-xanthen-3-iminiumchlorid (60)<sup>[72]</sup>**



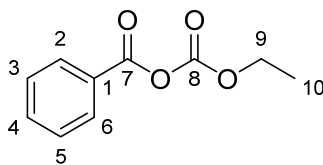
Zu einer Lösung von 1.540 g (12.9 mmol) 1*H*-Benzotriazol in 20 mL 1,2-Dichlorethan werden 0.46 mL (6.2 mmol) Thionylchlorid und 1.000 g (2.1 mmol) Rhodamin B gegeben. Das entstehende Reaktionsgemisch wird für 6 h bei 90 °C unter Rückfluss erwärmt und anschließend 15 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt. Der erhaltene ölige Feststoff wird ohne weitere Aufarbeitung für die Holzmodifizierung eingesetzt.

**Darstellung von 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-{(*E*)-[dimethylamino]phenyl}diazenyl)phenyl)methanon (61)**



Zu einer Suspension von 1.000 g (3.7 mmol) *para*-Methylrot in 50 mL abs. Dichlormethan und 0.1 mL abs. *N,N*-Dimethylformamid werden 1.371 g (11.5 mmol) 1*H*-Benzotriazol und 0.35 mL (4.1 mmol) Oxalylchlorid gegeben. Das entstehende Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT gerührt und im Anschluss über Kieselgel filtriert (Dichlormethan). Die erhaltene dunkelrote Lösung wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt und unmittelbar für eine Holzmodifizierung verwendet.

### Darstellung von Benzoyl(ethyl)carbonat (**64**)<sup>[62]</sup>



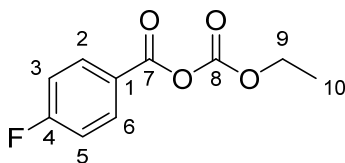
Zu einer Suspension von 0.760 g (6.2 mmol) Benzoesäure in 25 mL abs. Diethylether werden 0.86 mL (0.6 mmol) abs. Triethylamin und 1.19 mL (12.4 mmol) Chlorameisensäureethylester gegeben. Das entstehende Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT gerührt. Der entstehende Niederschlag wird mit einem Spritzenfilter entfernt. Die entstehende klare Lösung wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Es werden 0.856 g (71%, farbloses Öl) von **64** erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.09 – 8.03 (m, 2 H, H-1, H-6), 7.67 – 7.59 (m, 2 H, H-4), 7.51 – 7.52 (m, 2 H, H-3, H-5), 4.40 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2 H, H-9), 1.40 (t,  $J$  = 7.1 Hz) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 161.2 (C<sub>quat</sub>, C-7), 149.2 (C<sub>quat</sub>, C-8), 134.5 (+, C-4), 130.5 (+, 2 C, C-2, C-6), 128.8 (C<sub>quat</sub>, C-1), 128.7 (+, 2 C, C-3, C-5) ppm.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3330, 3298, 2901, 1727, 1651, 1603, 1507, 1428, 1412, 1369, 1335, 1315, 1266, 1206, 1155, 1104, 1089, 1053, 1031, 999, 983, 852, 804, 762, 685, 662, 607, 559, 518, 493, 463, 455, 443, 434, 418 cm<sup>-1</sup>.

### Darstellung von Ethyl(4-fluorbenzoyl)carbonat (**65**)<sup>[93]</sup>

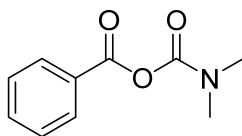


Zu einer Suspension von 1.000 g (7.1 mmol) 4-Fluorbenzoesäure in 25 mL abs. Diethylether werden 0.99 mL (7.1 mmol) abs. Triethylamin und 1.36 mL (14.3 mmol) Chlorameisensäureethylester gegeben. Das entstehende Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT gerührt. Der entstehende Niederschlag wird mit einem Spritzenfilter entfernt. Die entstehende klare Lösung wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Es werden 1.319 g (87%, farbloses Öl) von **65** erhalten.

**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 8.12 – 8.03 (m, 2 H, H-2, H-6), 7.18 – 7.09 (m, 2 H, H-3, H-5), 4.39 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 2 H, H-9), 1.39 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3 H, H-10) ppm.

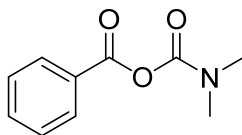
**$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 166.6 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , d,  $J$  = 257.2 Hz, C-4), 160.1 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , C-7), 149.0 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , C-8), 133.2 (+, d,  $J$  = 9.9 Hz, 2 C, C-1, C-6), 123.9 ( $\text{C}_{\text{quat}}$ , d,  $J$  = 2.4 Hz, C-1), 1126.0 (+, d,  $J$  = 22.2 Hz, 2 C, C-3, C-5), 65.9 (-, C-9), 13.8 (+, C-10) ppm.

### Versuch der Darstellung von Benzoyl-*N,N*-dimethylcarbammat



Zu einer Suspension von 0.500 g (4.1 mmol) Benzoesäure in 40 mL abs. Diethylether werden 0.57 mL (4.1 mmol) Triethylamin und 0.75 mL (8.2 mmol) *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss werden 20 mL Wasser zugegeben, die Phasen getrennt, die Organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Es wird nur die Benzoesäure zurückerhalten.

### Versuch der Darstellung von 4-Fluorbenzoyl-*N,N*-dimethylcarbammat



Zu einer Suspension von 0.500 g (3.6 mmol) 4-Fluorbenzoesäure in 40 mL abs. Diethylether werden 0.50 mL (3.6 mmol) Triethylamin und 0.66 mL (7.0 mmol) *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss werden 20 mL Wasser zugegeben, die Phasen getrennt, die Organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Es wird nur die 4-Fluorbenzoesäure zurückerhalten.

### 13.3 Modifizierung von Holzproben und Holzbausteinen

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Anbindung aktivierter Carbonsäuren

Die Anbindung wird in Anlehnung an eine Vorschrift von NAMYSLO und KAUFMANN durchgeführt.<sup>[36]</sup>

Holzchips (ca. 15 x 25 x 0.6 mm) werden vor der Verwendung für 24 h einer Soxhlet-Extraktion mit einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol, Methanol und Aceton (Volumenverhältnis: 4:1:1) unterzogen.<sup>[94]</sup> Im Anschluss wird das Holz für 24 h im Trockenofen bei 105 °C getrocknet. Die Aufbewahrung des extrahierten und getrockneten Holzes erfolgt im Exsikkator über Blaugel.

Die Modifizierung erfolgt grundsätzlich unter Schutzgas (N<sub>2</sub>) in einem speziell angefertigten Schlenk-Rohr, das eine innenliegende Glaskannte als Auflage für die Holzproben besitzt, sodass diese zwar stets von gerührter Reaktionslösung umgeben sind, selbst aber nicht mit dem Magnetrührstäbchen in Kontakt kommen, um mechanischer Belastung, somit Abrieb vorzubeugen (s. Abbildung 13.1). Als Lösungsmittel dient abs. DMF (20 mL). Das Anbindungsreagenz wird mit einer Stoffmenge von 7 mmol je Gramm Holz eingesetzt. Weiterhin werden 14 mmol abs. Triethylamin und 0.7 mmol DMAP – ebenfalls auf ein Gramm Holz bezogen – zugegeben.



**Abbildung 13.1** – Verwendetes Schlenk-Rohr mit Holzchip und Magnetrührstäbchen.

Jede Anbindung wird mit einem Quellprozess begonnen. Dazu wird die Holzprobe zusammen mit der entsprechenden Menge abs. Triethylamin und DMAP bei 50 °C für 2 h in der angegebenen Menge DMF gerührt. Im Anschluss wird das Anbindungsreagenz im

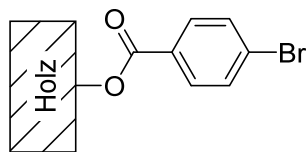
Stickstoffgegenstrom zugegeben und soweit nicht anders angegeben für 16 h bei Temperaturen zwischen 70 und 160 °C gerührt.

Nach der Reaktion wird der Probenkörper nacheinander mit je 50 mL THF, Chloroform und Diethylether gewaschen. Im Anschluss wird erneut für 24 h mit dem vorgenannten Lösungsmittelgemisch eine Soxhlet-Extraktion ausgeführt. Nach Trocknung an der Luft wird das Holz für 24 h bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet.

Für Holzwürfel (ca. 10 mm Kantenlänge) wird aufgrund der deutlich gesteigerten Probendicke die Extraktionsdauer auf 48 h verlängert. Weiterhin wird das Volumen an abs. DMF auf 12 mL verringert.

### 13.3.1 Modifizierung von Holzchips

#### Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-bromphenyl)methanon (**35**)



Reaktion von 0.109 g Holz (Chip, 0.76 mmol) mit 0.231 g (0.76 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-bromphenyl)methanon (**35**), 0.009 g (0.08 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.21 mL (1.52 mmol) Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.117 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 7.6%.

**QCO:** 0.42 mmol/g.

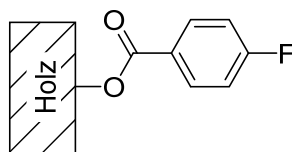
**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3346, 2892, 1719, 1589, 1507, 1484, 1451, 1420, 1398, 1367, 1311, 1263, 1097, 1055, 1031, 1010, 846, 754, 665, 592, 558, 466 cm<sup>-1</sup>.

Reaktion von 0.078 g Holz (Chip, 0.55 mmol) mit 0.165 g (0.55 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-bromphenyl)methanon (**35**), 0.007 g (0.05 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.15 mL (1.09 mmol) Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 120 °C zu 0.094 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 26.9%.

**QCO:** 1.47 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3332, 2878, 1719, 1589, 1506, 1484, 1451, 1421, 1398, 1368, 1311, 1262, 1156, 1099, 1052, 1030, 1010, 845, 753, 709, 668, 610, 559, 485 cm<sup>-1</sup>.

**Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-fluorphenyl)methanon (36)**

Reaktion von 0.133 g Holz (Chip, 0.93 mmol) mit 0.225 g (0.93 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-fluorphenyl)methanon (**36**), 0.011 g (0.09 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.26 mL (1.87 mmol) abs. Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.154 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 15.4%.

**QCO:** 1.26 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3341, 2893, 1720, 1602, 1507, 1452, 1412, 1369, 1308, 1263, 1238, 1153, 1103, 1087, 1055, 1032, 852, 806, 764, 686, 667, 606, 559, 502 cm<sup>-1</sup>.

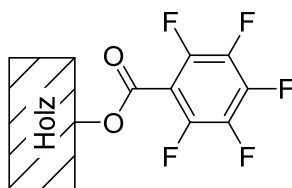
Reaktion von 0.119 g Holz (Chip, 0.83 mmol) mit 0.200 g (0.83 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-fluorphenyl)methanon (**36**), 0.010 g (0.08 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.23 mL (1.66 mmol) abs. Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 120 °C zu 0.155 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 30.8%.

**QCO:** 2.52 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3326, 3081, 2880, 1720, 1602, 1507, 1452, 1412, 1371, 1261, 1153, 1087, 1054, 1012, 851, 805, 784, 762, 747, 686, 631, 606, 501 cm<sup>-1</sup>.

### Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(pentafluorphenyl)methanon (**37**)



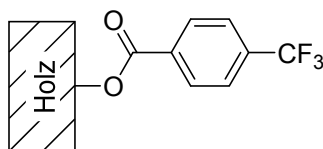
Reaktion von 0.069 g Holz (Chip, 0.48 mmol) mit 0.152 g (0.48 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(pentafluorphenyl)methanon (**37**), 0.006 g (0.05 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.13 mL (0.97 mmol) abs. Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.089 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 28.4%.

**QCO:** 1.12 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 2922, 1741, 1650, 1614, 1524, 1492, 1451, 1421, 1371, 1320, 1284, 1261, 1205, 1156, 1130, 1108, 1035, 988, 920, 874, 833, 809, 780, 764, 743, 655, 639, 621, 567, 430 cm<sup>-1</sup>.

### Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl[(4-trifluormethyl)phenyl]methanon (**38**)



Reaktion von 0.077 g Holz (Chip, 0.54 mmol) mit 0.157 g (0.54 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl[4-(Trifluormethyl)phenyl]methanon (**38**), 0.007 g (0.06 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.16 mL (1.07 mmol) abs. Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.089 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 15.4%.

**QCO:** 0.89 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3335, 2891, 1726, 1587, 1507, 1455, 1412, 1370, 1324, 1266, 1164, 1099, 1060, 1032, 1016, 864, 773, 703, 667, 590, 559 cm<sup>-1</sup>.



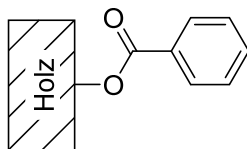
Reaktion von 0.093 g Holz (Chip, 0.65 mmol) mit 0.190 g (0.65 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl[4-(Trifluormethyl)phenyl]methanon (**38**), 0.008 g (0.06 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.19 mL (1.30 mmol) abs. Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 120 °C zu 0.111 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 19.2%.

**QCO:** 1.12 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3341, 2891, 1726, 1588, 1509, 1453, 1412, 1371, 1324, 1266, 1164, 1098, 1063, 1032, 1016, 860, 772, 702, 666, 590, 559, 483, 436 cm<sup>-1</sup>.

#### Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(phenyl)methanon (**39**)



Reaktion von 0.183 g Holz (Chip, 1.28 mmol) mit 0.286 g (1.28 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(phenyl)methanon (**39**), 0.013 g (0.11 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.36 mL (2.60 mmol) Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.199 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 8.8%.

**QCO:** 0.85 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3336, 2883, 1717, 1600, 1507, 1451, 1421, 1367, 1315, 1266, 1154, 1103, 1051, 1024, 805, 710, 667, 593, 559 cm<sup>-1</sup>.

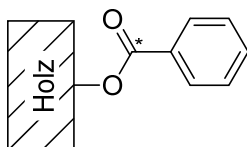
Reaktion von 0.112 g Kiefernholz (Chip, 0.78 mmol) mit 0.176 g (0.79 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(phenyl)methanon (**39**), 0.011 g (0.09 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.22 mL (1.59 mmol) Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 120 °C zu 0.1234 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 10.4%.

**QCO:** 1.00 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3344, 2874, 1718, 1600, 1507, 1450, 1421, 1367, 1314, 1265, 1156, 1098, 1053, 1024, 803, 709, 666, 594, 557, 441  $\text{cm}^{-1}$ .

**Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(phenyl)methanon- $\alpha$ - $^{13}\text{C}$  (**40**)**



Reaktion von 0.188 g Holz (Chip, 1.32 mmol) mit 0.295 g (1.32 mmol, 1.5 Äq.) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(phenyl)methanon- $\alpha$ - $^{13}\text{C}$  (**40**), 0.016 g (0.13 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.36 mL (2.60 mmol) Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.195 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 3.7%.

**QCO:** 0.35 mmol/g.

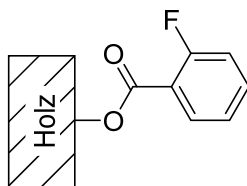
**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3342, 2886, 1735, 1674, 1600, 1506, 1450, 1421, 1367, 1314, 1242, 1054, 1024, 795, 703, 666, 591, 558  $\text{cm}^{-1}$ .

Reaktion von 0.129 g Holz (Chip, 0.90 mmol) mit 0.304 g (1.34 mmol, 1.5 Äq.) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(phenyl)methanon- $\alpha$ - $^{13}\text{C}$  (**40**), 0.011 g (0.09 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.25 mL (1.80 mmol) Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 120 °C zu 0.149 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 15.3%.

**QCO:** 1.46 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3340, 2887, 1738, 1674, 1600, 1583, 1506, 1450, 1421, 1368, 1314, 1241, 1157, 1093, 1052, 1024, 793, 701, 667, 616, 558  $\text{cm}^{-1}$ .

**Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2-fluorphenyl)methanon (**41**)**

Reaktion von 0.155 g Holz (Chip, 1.08 mmol) mit 0.262 g (1.08 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2-fluorphenyl)methanon (**41**), 0.013 g (0.11 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.30 mL (2.18 mmol) abs. Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.169 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 9.1%.

**QCO:** 0.75 mmol/g.

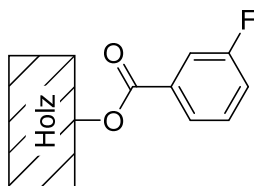
**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3326, 2893, 1720, 1612, 1507, 1489, 1454, 1422, 1369, 1294, 1249, 1157, 1106, 1051, 1029, 810, 756, 689, 666, 609, 558, 520, 444  $\text{cm}^{-1}$ .

Reaktion von 0.156 g Holz (Chip, 1.09 mmol) mit 0.263 g (1.09 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2-fluorphenyl)methanon (**41**), 0.013 g (0.11 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.30 mL (2.18 mmol) abs. Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 120 °C zu 0.179 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 15.0%.

**QCO:** 1.23 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3345, 2892, 1720, 1612, 1584, 1508, 1488, 1454, 1368, 1292, 1247, 1158, 1054, 1031, 868, 810, 788, 754, 689, 656, 594, 557, 521, 444  $\text{cm}^{-1}$ .

**Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3-fluorphenyl)methanon (42)**

Reaktion von 0.178 g Holz (Chip, 1.25 mmol) mit 0.300 g (1.25 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3-fluorphenyl)methanon (**42**), 0.015 g (0.12 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.35 mL (2.49 mmol) abs. Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.203 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 14.1%.

**QCO:** 1.15 mmol/g.

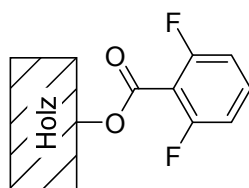
**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3335, 2893, 1722, 1591, 1507, 1486, 1446, 1369, 1267, 1198, 1155, 1094, 1053, 1030, 891, 804, 752, 670, 610, 558, 523, 434 cm<sup>-1</sup>.

Reaktion von 0.149 g Holz (Chip, 1.05 mmol) mit 0.252 g (1.05 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3-fluorphenyl)methanon (**42**), 0.013 g (0.10 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.29 mL (2.09 mmol) abs. Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 120 °C zu 0.187 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 25.4%.

**QCO:** 2.08 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3345, 3081, 2892, 1722, 1591, 1508, 1486, 1446, 1369, 1267, 1196, 1155, 1092, 1055, 1032, 1002, 891, 804, 750, 671, 617, 559, 523, 437 cm<sup>-1</sup>.

**Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2,6-difluorphenyl)methanon (**43**)**

Reaktion von 0.158 g Holz (Chip, 1.10 mmol) mit 0.286 g (1.10 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2,6-difluorphenyl)methanon (**43**), 0.014 g (0.11 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.31 mL (2.23 mmol) Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.164 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 3.7%.

**QCO:** 0.26 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3333, 2881, 1730, 1624, 1591, 1507, 1469, 1422, 1368, 1288, 1260, 1234, 1155, 1104, 1052, 1012, 800, 767, 666, 581, 559, 518, 444 cm<sup>-1</sup>.

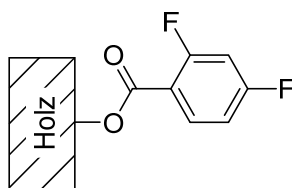
Reaktion von 0.159 g Holz (Chip, 1.11 mmol) mit 0.289 g (1.11 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2,6-difluorphenyl)methanon (**43**), 0.014 g (0.11 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.31 mL (2.23 mmol) Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 120 °C zu 0.166 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 4.5%.

**QCO:** 0.32 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3337, 2890, 1730, 1624, 1591, 1506, 1469, 1422, 1368, 1288, 1259, 1234, 1156, 1104, 1052, 1012, 799, 766, 666, 580, 559, 517, 444 cm<sup>-1</sup>.

### Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2,4-difluorphenyl)methanon (**44**)



Reaktion von 0.169 g Holz (Chip, 1.18 mmol) mit 0.307 g (1.18 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2,4-difluorphenyl)methanon (**44**), 0.015 g (0.12 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.33 mL (2.37 mmol) abs. Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.202 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 19.2%.

**QCO:** 1.37 mmol/g.

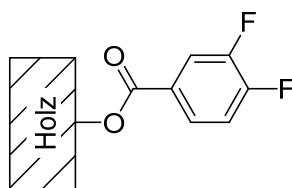
**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3339, 3084, 1894, 1722, 1613, 1503, 1453, 1430, 1370, 1260, 1145, 1113, 1051, 1029, 972, 852, 766, 747, 679, 604, 559, 517, 459, 433 cm<sup>-1</sup>.

Reaktion von 0.141 g Holz (Chip, 0.98 mmol) mit 0.255 g (0.98 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2,4-difluorphenyl)methanon (**44**), 0.012 g (0.09 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.27 mL (1.97 mmol) abs. Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 120 °C zu 0.187 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 32.9%.

**QCO:** 2.35 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3345, 3082, 2882, 1724, 1612, 1504, 1453, 1431, 1376, 1258, 1116, 1050, 971, 911, 852, 784, 766, 744, 682, 659, 605, 554, 517, 458, 430 cm<sup>-1</sup>.

**Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3,4-difluorphenyl)methanon (**45**)**

Reaktion von 0.167 g Holz (Chip, 1.17 mmol) mit 0.303 g (1.17 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3,4-difluorphenyl)methanon (**45**), 0.014 g (0.12 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.32 mL (2.34 mmol) Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.203 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 21.5%.

**QCO:** 1.53 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3345, 2892, 1723, 1612, 1514, 1452, 1431, 1370, 1289, 1222, 1191, 1110, 1054, 1032, 894, 834, 773, 757, 699, 666, 633, 559, 451 cm<sup>-1</sup>.

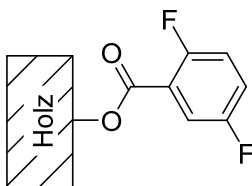
Reaktion von 0.166 g Holz (Chip, 1.16 mmol) mit 0.302 g (1.17 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3,4-difluorphenyl)methanon (**45**), 0.014 g (0.12 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.32 mL (2.31 mmol) Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 120 °C zu 0.180 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 8.1%.

**QCO:** 0.58 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3339, 2891, 1722, 1612, 1514, 1452, 1431, 1369, 1288, 1221, 1192, 1161, 1053, 1031, 893, 835, 772, 758, 699, 664, 617, 558, 444, 430 cm<sup>-1</sup>.

### Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2,5-difluorphenyl)methanon (**46**)



Reaktion von 0.157 g Holz (Chip, 1.10 mmol) mit 0.284 g (1.10 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2,5-difluorphenyl)methanon (**46**), 0.013 g (0.11 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.30 mL (2.19 mmol) abs. Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.182 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 16.5%.

**QCO:** 1.18 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3331, 3082, 2893, 1723, 1625, 1594, 1494, 1453, 1427, 1369, 1310, 1268, 1233, 1184, 1156, 1104, 1053, 1029, 891, 825, 759, 667, 610, 547, 452 cm<sup>-1</sup>.

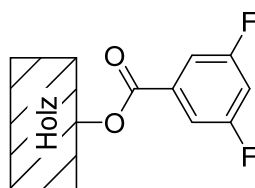
Reaktion von 0.159 g Holz (Chip, 1.11 mmol) mit 0.289 g (1.11 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2,5-difluorphenyl)methanon (**46**), 0.014 g (0.11 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.31 mL (2.23 mmol) abs. Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 120 °C zu 0.191 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 19.9%.

**QCO:** 1.42 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3333, 3081, 2891, 1724, 1626, 1594, 1494, 1427, 1370, 1310, 1267, 1233, 1183, 1109, 1054, 1031, 891, 824, 759, 688, 668, 609, 546, 446, 436 cm<sup>-1</sup>.



**Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3,5-difluorphenyl)methanon (**47**)**

Reaktion von 0.175 g Holz (Chip, 1.23 mmol) mit 0.318 g (1.23 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3,5-difluorphenyl)methanon (**47**), 0.015 g (0.12 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.34 mL (2.45 mmol) abs. Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.195 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 11.5%.

**QCO:** 0.82 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3338, 3080, 2893, 1721, 1591, 1507, 1486, 1446, 1369, 1267, 1198, 1155, 1093, 1053, 1030, 891, 804, 752, 669, 592, 557, 523, 436 cm<sup>-1</sup>.

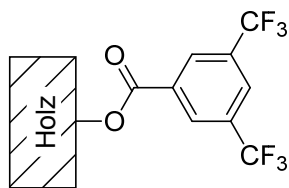
Reaktion von 0.166 g Holz (Chip, 1.16 mmol) mit 0.301 g (1.16 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3,5-difluorphenyl)methanon (**47**), 0.014 g (0.12 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.32 mL (2.32 mmol) abs. Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 120 °C zu 0.208 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 25.3%.

**QCO:** 1.81 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3340, 3093, 2896, 1729, 1621, 1596, 1508, 1445, 1325, 1271, 1210, 1161, 1122, 1090, 1055, 1033, 980, 860, 761, 661, 593, 558, 536, 508, 430 cm<sup>-1</sup>.

**Holzmodifizierung mit  
1*H*-Benzotriazol-1-yl[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]methanon (**48**)**



Reaktion von 0.119 g Holz (Chip, 0.83 mmol) mit 0.298 g (0.83 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]methanon (**48**), 0.010 g (0.08 mmol) 4-*N,N*-Dimethylamino-pyridin und 0.23 mL (1.66 mmol) Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei RT zu 0.123 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 3.5%.

**QCO:** 0.15 mmol/g.

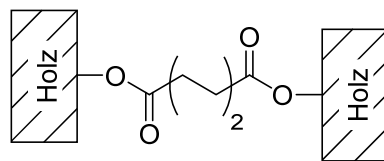
**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3340, 2896, 2324, 1734, 1619, 1508, 1458, 1421, 1371, 1279, 1241, 1175, 1132, 1105, 1052, 1028, 911, 845, 766, 699, 681, 616, 557, 510, 438 cm<sup>-1</sup>.

Reaktion von 0.146 g Holz (Chip, 1.02 mmol) mit 0.367 g (1.02 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]methanon (**48**), 0.013 g (0.10 mmol) 4-*N,N*-Dimethylamino-pyridin und 0.28 mL (2.04 mmol) Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.172 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 17.9%.

**QCO:** 0.75 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3341, 2883, 2324, 1735, 1620, 1508, 1458, 1423, 1373, 1279, 1241, 1176, 1131, 1106, 1055, 1031, 912, 844, 766, 699, 681, 586, 559, 437 cm<sup>-1</sup>.

**Holzmodifizierung mit 1,6-Bis(1*H*-benzotriazol-1-yl)hexan-1,6-dion (50)**

Reaktion von 0.124 g Holz (Chip, 0.87 mmol) mit 0.302 g (0.87 mmol) 1,6-Bis(1*H*-benzotriazol-1-yl)hexan-1,6-dion (**50**), 0.011 g (0.09 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.24 mL (1.73 mmol) Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.134 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 8.2%.

**QCO:** 0.74 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3328, 2881, 1723, 1605, 1579, 1504, 1450, 1424, 1369, 1334, 1251, 1148, 1105, 1026, 833, 667, 595, 559 cm<sup>-1</sup>.

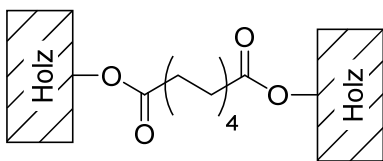
Reaktion von 0.147 g Holz (Chip, 1.03 mmol) mit 0.359 g (1.03 mmol) 1,6-Bis(1*H*-benzotriazol-1-yl)hexan-1,6-dion (**50**), 0.013 g (0.10 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.29 mL (2.06 mmol) Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 120 °C zu 0.147 g modifiziertem Holz, sodass keine Massenzunahme feststellbar war. Spektroskopisch konnte durch den kräftigen Zuwachs des Carbonyl-Signals im ATR-IR-Spektrum eine Modifizierung nachgewiesen werden.

**WPG:** 0.0%.

**QCO:** 0.00 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3328, 2881, 1724, 1673, 1604, 1578, 1506, 1450, 1422, 1369, 1334, 1314, 1263, 1230, 1152, 1102, 1026, 666, 593, 558, 520, 445 cm<sup>-1</sup>.

### Holzmodifizierung mit 1,10-Bis(1*H*-benzotriazol-1-yl)decan-1,10-dion (**52**)



Reaktion von 0.132 g Holz (Chip, 0.92 mmol) mit 0.372 g (0.92 mmol) 1,10-Bis(1*H*-benzotriazol-1-yl)decan-1,10-dion (**52**), 0.011 g (0.09 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.26 mL (1.84 mmol) Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.138 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 4.6%.

**QCO:** 0.28 mmol/g.

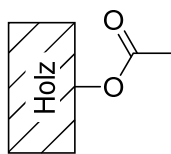
**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3332, 2900, 2858, 1728, 1649, 1604, 1506, 1451, 1420, 1366, 1334, 1315, 1264, 1232, 1154, 1101, 1027, 809, 665, 594, 559, 520, 440 cm<sup>-1</sup>.

Reaktion von 0.136 g Holz (Chip, 0.95 mmol) mit 0.385 g (0.95 mmol) 1,10-Bis(1*H*-benzotriazol-1-yl)decan-1,10-dion (**52**), 0.012 g (0.10 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.26 mL (1.90 mmol) Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 120 °C zu 0.149 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 9.5%.

**QCO:** 0.57 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3340, 2926, 2857, 1731, 1649, 1607, 1506, 1452, 1418, 1365, 1335, 1315, 1262, 1230, 1157, 1053, 1030, 807, 665, 607, 592, 558, 445 cm<sup>-1</sup>.

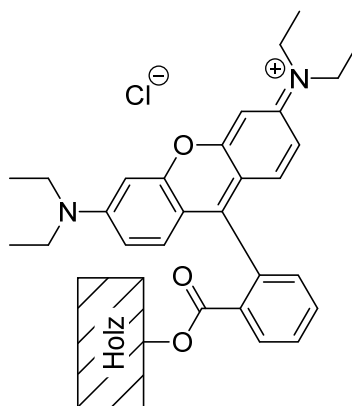
**Holzmodifizierung mit 1-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)ethan-1-on (54)**

Reaktion von 0.082 g Holz (Chip, 0.57 mmol) mit 0.278 g (1.72 mmol, 3.0 Äq.) 1-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)ethan-1-on (**54**), 0.007 g (0.06 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.16 mL (1.15 mmol) Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 120 °C zu 0.090 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 10.1%.

**QCO:** 2.40 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3339, 2895, 1733, 1638, 1508, 1451, 1422, 1368, 1316, 1228, 1156, 1104, 1028, 662, 601, 558, 441 cm<sup>-1</sup>.

**Holzmodifizierung mit 9-[2-(1*H*-Benzotriazol-1-ylcarbonyl)phenyl]-6-(diethylamino)-*N,N*-diethyl-3*H*-xanthen-3-iminiumchlorid (60)**

Reaktion von 0.107 g Holz (Chip, 0.75 mmol) mit dem gesamten Rückstand der Aktivierungs-Reaktion von 9-[2-(1*H*-Benzotriazol-1-ylcarbonyl)phenyl]-6-(diethylamino)-*N,N*-diethyl-3*H*-xanthen-3-iminiumchlorid (**60**), 0.009 g (0.07 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 2.00 mL (14.43 mmol) Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 50 °C zu 0.109 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 2.4%.

**QCO:** 0.05 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3334, 2872, 1722, 1647, 1587, 1507, 1460, 1412, 1335, 1270, 1246, 1179, 1158, 1104, 1053, 1028, 811, 753, 681, 664, 583, 559, 439  $\text{cm}^{-1}$ .

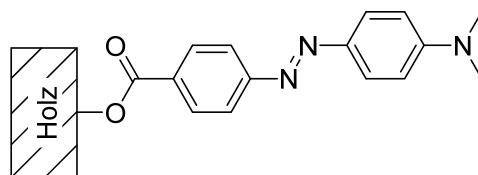
Reaktion von 0.134 g Holz (Chip, 0.94 mmol) in derselben Reaktionslösung, wie die vorherige Reaktion mit 9-[2-(1*H*-Benzotriazol-1-ylcarbonyl)phenyl]-6-(diethylamino)-*N,N*-diethyl-3*H*-xanthen-3-iminiumchlorid (**60**) und weiteren 0.012 g (0.09 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin in 20 mL abs. DMF führt bei 100 °C zu 0.140 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 4.2%.

**QCO:** 0.09 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3338, 2873, 1720, 1647, 1587, 1528, 1507, 1460, 1412, 1335, 1270, 1246, 1199, 1179, 1157, 1103, 1052, 1027, 923, 814, 753, 704, 682, 662, 580, 558, 436  $\text{cm}^{-1}$ .

**Holzmodifizierung mit  
1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-{(*E*)-[dimethylamino]phenyl}diazenyl}phenyl)methanon (**61**)**

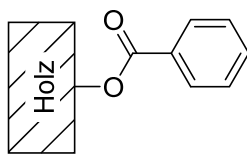


Reaktion von 0.144 g Holz (Chip, 1.00 mmol) mit dem gesamten aufgenommenen Rückstand der Synthese von 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-{(*E*)-[dimethylamino]phenyl}diazenyl}phenyl)methanon (**61**), 0.012 g (0.10 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.28 mL (2.00 mmol) Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 120 °C zu 0.151 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 5.2%.

**QCO:** 0.21 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3344, 2881, 1723, 1597, 1508, 1448, 1421, 1363, 1313, 1263, 1103, 1053, 1029, 861, 822, 771, 668, 593, 559, 443  $\text{cm}^{-1}$ .

**Holzmodifizierung mit Benzoyl(ethyl)carbonat (64)**

Reaktion von 0.116 g Holz (Chip, 0.81 mmol) mit 0.158 g (0.81 mmol) Benzoyl(ethyl)-carbonat (**64**), 0.010 g (0.08 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.23 mL (1.63 mmol) Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.118 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 1.7%.

**QCO:** 0.17 mmol/g.

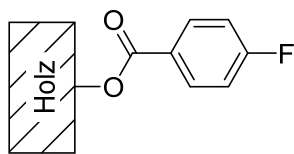
**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3338, 2881, 1743, 1721, 1600, 1508, 1450, 1420, 1369, 1255, 1156, 1100, 1051, 1024, 804, 787, 712, 667, 610, 593, 559, 520, 445 cm<sup>-1</sup>.

Reaktion von 0.157 g Holz (Chip, 1.10 mmol) mit 0.279 g (1.44 mmol, 1.4 Äq.) Benzoyl(ethyl)carbonat (**64**), 0.013 g (0.11 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.30 mL (2.19 mmol) Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 120 °C zu 0.162 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 3.4%.

**QCO:** 0.33 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3340, 2884, 1720, 1655, 1600, 1506, 1451, 1419, 1369, 1315, 1263, 1156, 1101, 1052, 1024, 806, 711, 665, 611, 591, 559, 443 cm<sup>-1</sup>.

**Holzmodifizierung mit Ethyl(4-fluorbenzoyl)carbonat (65)**

Reaktion von 0.162 g Holz (Chip, 1.13 mmol) mit 0.240 g (1.13 mmol) Ethyl(4-fluorbenzoyl)carbonat (**65**), 0.014 g (0.11 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.31 mL (2.26 mmol) Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.162 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 0.0%.

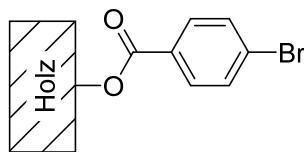
**QCO:** 0.00 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3340, 2891, 1721, 1665, 1602, 1507, 1451, 1418, 1368, 1313, 1263, 1154, 1052, 1027, 856, 806, 767, 665, 593, 558, 440 cm<sup>-1</sup>.



### 13.3.2 Modifizierung von Holzwürfeln

#### Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-bromphenyl)methanon (**35**)



Reaktion von 0.558 g Holz (Würfel, 3.91 mmol) mit 0.5901 g (1.95 mmol, 0.5 Äq.) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-bromphenyl)methanon (**35**), 0.047 g (0.38 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 1.08 mL (7.82 mmol) Triethylamin in 20 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.605 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 8.4%.

**QCO:** 0.46 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3329, 2873, 1719, 1589, 1507, 1483, 1450, 1421, 1397, 1368, 1262, 1172, 1157, 1097, 1053, 1031, 1010, 845, 753, 680, 669, 607, 559, 496, 464 cm<sup>-1</sup>.

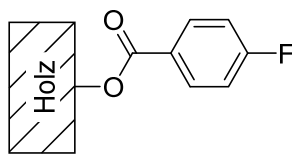
Reaktion von 0.470 g Holz (Würfel, 3.29 mmol) mit 0.994 g (3.29 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-bromphenyl)methanon (**35**), 0.040 g (0.33 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.91 mL (6.58 mmol) Triethylamin in 12 mL abs. DMF führt bei 120 °C zu 0.629 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 33.9%.

**QCO:** 1.85 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3330, 3099, 2894, 1720, 1590, 1509, 1484, 1452, 1398, 1368, 1261, 1173, 1090, 1067, 1010, 844, 752, 712, 680, 626, 560, 511, 499, 464 cm<sup>-1</sup>.

### Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-fluorphenyl)methanon (**36**)



Reaktion von 0.514 g Holz (Würfel, 3.60 mmol) mit 0.868 g (3.60 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-fluorphenyl)methanon (**36**), 0.044 g (0.36 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 1.00 mL (7.20 mmol) abs. Triethylamin in 12 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.565 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 10.0%.

**QCO:** 0.82 mmol/g.

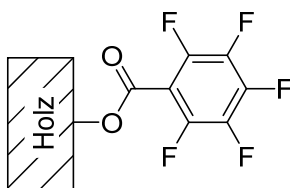
**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3339, 2893, 1723, 1660, 1602, 1507, 1451, 1421, 1368, 1315, 1265, 1154, 1027, 897, 807, 767, 663, 607, 593, 558, 446 cm<sup>-1</sup>.

Reaktion von 0.566 g Holz (Würfel, 3.96 mmol) mit 0.956 g (3.96 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-fluorphenyl)methanon (**36**), 0.048 g (0.40 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 1.10 mL (7.93 mmol) abs. Triethylamin in 12 mL abs. DMF führt bei 120 °C zu 0.709 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 25.3%.

**QCO:** 2.07 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3413, 3077, 2875, 1719, 1602, 1507, 1453, 1412, 1376, 1260, 1153, 1085, 1013, 851, 806, 784, 762, 747, 686, 631, 606, 501 cm<sup>-1</sup>.

**Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(pentafluorphenyl)methanon (**37**)**

Reaktion von 0.475 g Holz (Würfel, 3.33 mmol) mit 1.041 g (3.33 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(pentafluorphenyl)methanon (**37**), 0.041 g (0.33 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.92 mL (0.97 mmol) abs. Triethylamin in 12 mL abs. DMF führt bei 50 °C zu 0.490 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 3.2%.

**QCO:** 0.16 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3331, 2889, 1736, 1649, 1604, 1502, 1451, 1422, 1368, 1316, 1264, 1028, 897, 808, 737, 668, 592, 559, 459, 445, 413 cm<sup>-1</sup>.

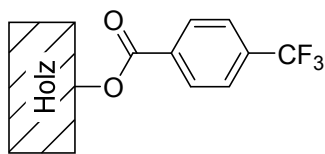
Reaktion von 0.461 g Holz (Würfel, 3.22 mmol) mit 1.010 g (3.22 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(pentafluorphenyl)methanon (**37**), 0.039 g (0.32 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.89 mL (6.45 mmol) abs. Triethylamin in 12 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.533 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 15.7%.

**QCO:** 0.89 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3329, 2890, 1736, 1649, 1604, 1502, 1451, 1422, 1368, 1316, 1264, 1028, 897, 808, 737, 668, 592, 559, 459, 445, 413 cm<sup>-1</sup>.

### Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl[(4-trifluormethyl)phenyl]methanon (**38**)



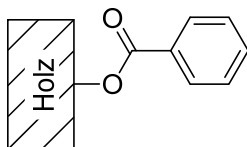
Reaktion von 0.536 g Holz (Würfel, 3.75 mmol) mit 1.093 g (3.75 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl[4-(Trifluormethyl)phenyl]methanon (**38**), 0.046 g (0.38 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 1.04 mL (7.51 mmol) abs. Triethylamin in 12 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.650 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 21.2%.

**QCO:** 1.23 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3339, 2894, 1725, 1587, 1510, 1452, 1412, 1369, 1324, 1267, 1164, 1098, 1062, 1033, 1016, 861, 773, 702, 668, 591, 558 cm<sup>-1</sup>.

### Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(phenyl)methanon (**39**)

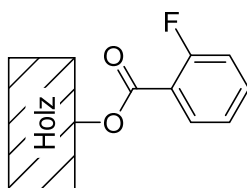


Reaktion von 0.587 g Holz (Würfel, 4.11 mmol) mit 0.917 g (4.11 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(phenyl)methanon (**39**), 0.050 g (0.41 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 1.14 mL (8.22 mmol) Triethylamin in 12 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.635 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 8.1%.

**QCO:** 0.78 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3333, 2881, 1719, 1601, 1584, 1504, 1450, 1422, 1369, 1315, 1264, 1157, 1096, 1053, 1024, 802, 707, 686, 669, 616, 559, 434 cm<sup>-1</sup>.

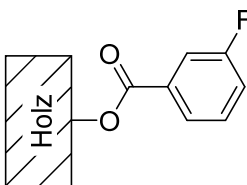
**Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2-fluorphenyl)methanon (41)**

Reaktion von 0.488 g Holz (Würfel, 3.42 mmol) mit 0.825 g (3.42 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2-fluorphenyl)methanon (**41**), 0.042 g (0.34 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.95 mL (6.84 mmol) abs. Triethylamin in 12 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.562 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 15.1%.

**QCO:** 1.24 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3334, 2893, 1721, 1612, 1585, 1504, 1488, 1454, 1427, 1369, 1292, 1247, 1158, 1054, 1031, 875, 810, 788, 754, 689, 654, 610, 557, 521, 444 cm<sup>-1</sup>.

**Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3-fluorphenyl)methanon (42)**

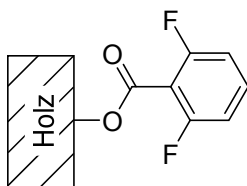
Reaktion von 0.526 g Holz (Würfel, 3.68 mmol) mit 0.889 g (3.68 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3-fluorphenyl)methanon (**42**), 0.045 g (0.37 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 1.02 mL (7.37 mmol) abs. Triethylamin in 12 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.621 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 18.0%.

**QCO:** 1.47 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3347, 2894, 1722, 1591, 1508, 1486, 1446, 1369, 1268, 1199, 1155, 1093, 1055, 1031, 892, 804, 752, 670, 594, 559, 523, 444 cm<sup>-1</sup>.

### Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2,6-difluorphenyl)methanon (**43**)



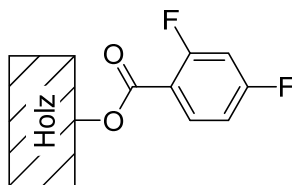
Reaktion von 0.593 g Holz (Würfel, 4.15 mmol) mit 1.075 g (4.15 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2,6-difluorphenyl)methanon (**43**), 0.051 g (0.41 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 1.15 mL (8.30 mmol) Triethylamin in 12 mL abs. DMF führt bei 120 °C zu 0.695 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 17.2%.

**QCO:** 1.23 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3337, 2891, 1732, 1650, 1624, 1591, 1509, 1469, 1370, 1287, 1257, 1234, 1103, 1054, 1011, 798, 766, 749, 691, 668, 580, 560, 516 cm<sup>-1</sup>.

### Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2,4-difluorphenyl)methanon (**44**)

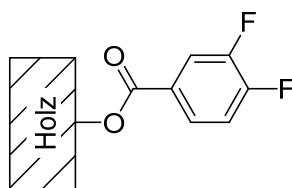


Reaktion von 0.479 g Holz (Würfel, 3.35 mmol) mit 0.869 g (3.35 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2,4-difluorphenyl)methanon (**44**), 0.041 g (0.34 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.93 mL (3.35 mmol) abs. Triethylamin in 12 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.592 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 23.6%.

**QCO:** 1.68 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3327, 3082, 2893, 1723, 1613, 1503, 1453, 1430, 1370, 1258, 1145, 1114, 1053, 1033, 971, 912, 852, 766, 749, 736, 680, 604, 560, 517, 461, 429 cm<sup>-1</sup>.

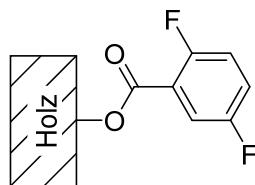
**Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3,4-difluorphenyl)methanon (45)**

Reaktion von 0.550 g Holz (Würfel, 3.85 mmol) mit 0.997 g (3.85 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3,4-difluorphenyl)methanon (**45**), 0.047 g (0.38 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 1.07 mL (7.69 mmol) Triethylamin in 12 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.651 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 18.5%.

**QCO:** 1.32 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3358, 3082, 2882, 1723, 1612, 1514, 1452, 1431, 1200, 1221, 1190, 1111, 1056, 893, 834, 773, 756, 700, 668, 634, 566, 530, 487, 452 cm<sup>-1</sup>.

**Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2,5-difluorphenyl)methanon (46)**

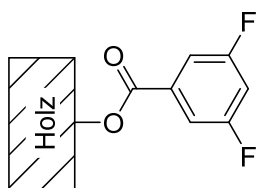
Reaktion von 0.471 g Holz (Würfel, 3.29 mmol) mit 0.854 g (3.29 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(2,5-difluorphenyl)methanon (**46**), 0.040 g (0.33 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.91 mL (6.59 mmol) abs. Triethylamin in 12 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.563 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 19.6%.

**QCO:** 1.40 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3327, 3081, 2892, 1725, 1626, 1594, 1494, 1427, 1370, 1310, 1267, 1233, 1183, 1111, 1055, 1033, 891, 824, 759, 688, 668, 546, 446 cm<sup>-1</sup>.

### Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3,5-difluorphenyl)methanon (**47**)



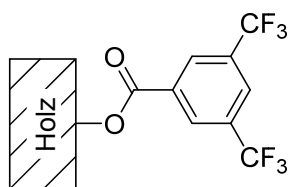
Reaktion von 0.482 g Holz (Würfel, 3.37 mmol) mit 0.874 g (3.37 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3,5-difluorphenyl)methanon (**47**), 0.041 g (0.34 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.93 mL (6.74 mmol) abs. Triethylamin in 12 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.566 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 17.6%.

**QCO:** 1.26 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3340, 3093, 2896, 1729, 1621, 1596, 1508, 1445, 1325, 1271, 1210, 1161, 1122, 1090, 1055, 1033, 980, 860, 761, 661, 593, 558, 536, 508, 430 cm<sup>-1</sup>.

### Holzmodifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]methanon (**48**)



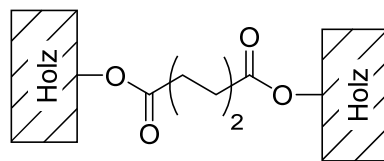
Reaktion von 0.542 g Holz (Würfel, 3.79 mmol) mit 0.681 g (1.90 mmol, 0.5 Äq.) 1*H*-Benzotriazol-1-yl[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]methanon (**48**), 0.046 g (0.38 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 1.05 mL (7.58 mmol) Triethylamin in 12 mL abs. DMF führt bei RT zu 0.575 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 6.1%.

**QCO:** 0.25 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3339, 2880, 1733, 1620, 1508, 1455, 1422, 1371, 1279, 1243, 1175, 1131, 1105, 1053, 1029, 911, 845, 766, 699, 681, 559, 438 cm<sup>-1</sup>.



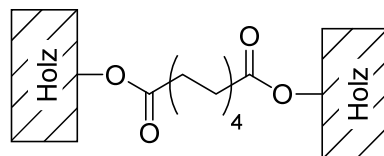
**Holzmodifizierung mit 1,6-Bis(1*H*-benzotriazol-1-yl)hexan-1,6-dion (50)**

Reaktion von 0.516 g Holz (Würfel, 3.61 mmol) mit 0.629 g (1.81 mmol, 0.5 Äq.) 1,6-Bis(1*H*-benzotriazol-1-yl)hexan-1,6-dion (**50**), 0.044 g (0.36 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 1.00 mL (7.22 mmol) Triethylamin in 12 mL abs. DMF führt bei 70 °C zu 0.539 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 4.4%.

**QCO:** 0.40 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3333, 2892, 1728, 1602, 1509, 1451, 1422, 1368, 1315, 1265, 1231, 1027, 896, 808, 734, 668, 610, 593, 559, 465 cm<sup>-1</sup>.

**Holzmodifizierung mit 1,10-Bis(1*H*-benzotriazol-1-yl)decan-1,10-dion (52)**

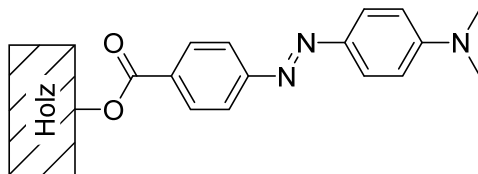
Reaktion von 0.458 g Holz (Würfel, 3.21 mmol) mit 0.649 g (1.60 mmol) 1,10-Bis(1*H*-benzotriazol-1-yl)decan-1,10-dion (**52**), 0.039 g (0.32 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.89 mL (6.41 mmol) Triethylamin in 12 mL abs. DMF führt bei 120 °C zu 0.494 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 7.9%.

**QCO:** 0.48 mmol/g.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3345, 2925, 2856, 1731, 1605, 1508, 1452, 1420, 1366, 1314, 1265, 1229, 1155, 1030, 809, 668, 595, 559, 444 cm<sup>-1</sup>.

**Holzmodifizierung mit  
1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-{(E)-[dimethylamino]phenyl}diazenyl}phenyl)methanon (**61**)**



Reaktion von 0.438 g Holz (Würfel, 3.07 mmol) mit dem gesamten aufgenommenen Rückstand der Synthese von 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-{(E)-[dimethylamino]phenyl}diazenyl}-phenyl)methanon (**61**), 0.038 g (0.31 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.85 mL (6.13 mmol) Triethylamin in 12 mL abs. DMF führt bei 120 °C zu 0.467 g modifiziertem Holz.

**WPG:** 6.6%.

**QCO:** 0.26 mmol/g.

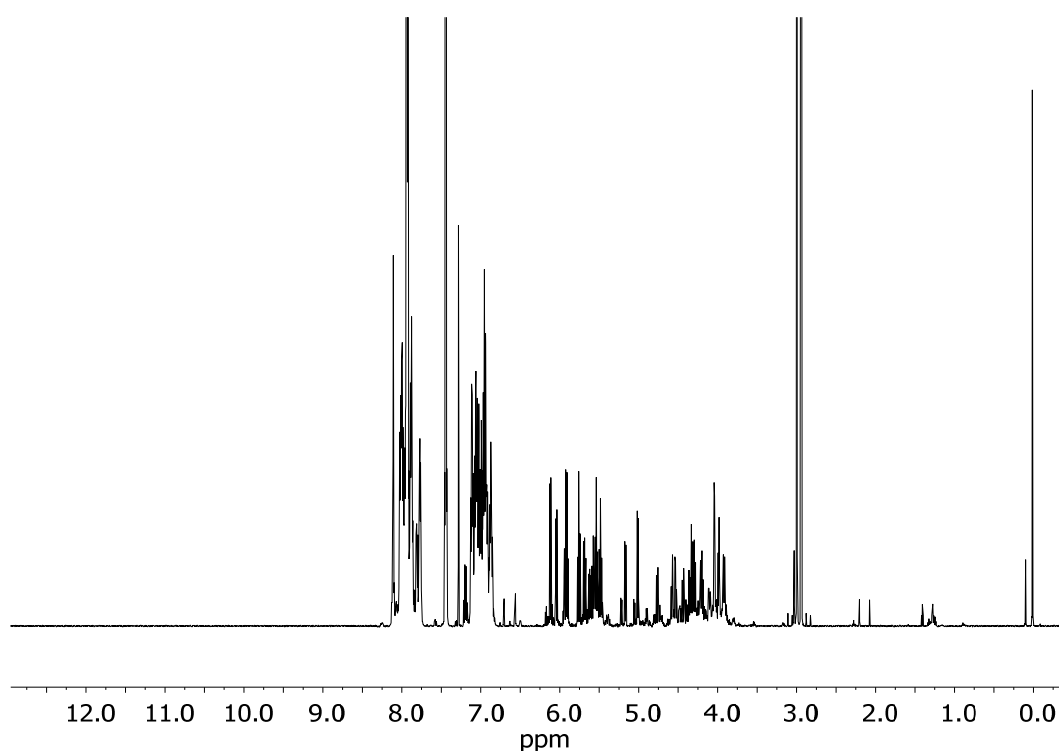
**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3335, 2893, 1720, 1598, 1509, 1451, 1422, 1364, 1313, 1265, 1029, 897, 810, 772, 668, 593, 559, 443 cm<sup>-1</sup>.

### 13.3.3 Modifizierung von Holzbestandteilen

#### Modifizierung von *D*-(+)-Cellobiose

Zu einer Suspension von 0.100 g (0.29 mmol) *D*-(+)-Cellobiose in 10 mL abs. DMF werden 0.08 mL (0.58 mmol) abs. Triethylamin, 0.004 g (0.03 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.507 g (2.10 mmol, 7.2 Äq.) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-fluorphenyl)methanon (**36**) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei 50 °C erwärmt. Im Anschluss wird die klare Lösung mit 10 mL dest. Wasser versetzt. Der gebildete Niederschlag wird über einen Glasfildertiegel abgesaugt, mit 100 mL dest. Wasser und 100 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es werden 0.237 g eines hellbraunen Pulvers erhalten.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3073, 1724, 1650, 1603, 1507, 1454, 1412, 1262, 1240, 1154, 1086, 1014, 852, 805, 762, 687, 631, 607, 501, 474 cm<sup>-1</sup>.

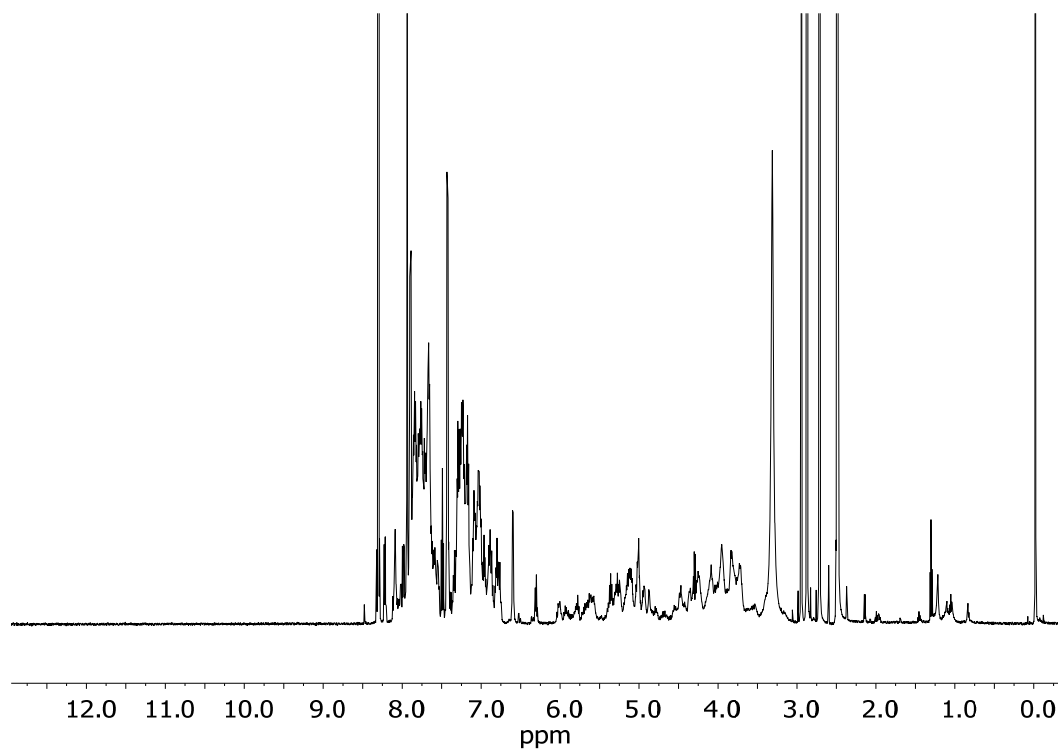


**Abbildung 13.2** – <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der modifizierten *D*-(+)-Cellobiose.

### Modifizierung von Cellopentose

Zu einer Suspension von 0.015 g (0.02 mmol) Cellopentose in 2 mL abs. DMF werden 0.02 mL (0.14 mmol) abs. Triethylamin, 0.002 g (0.02 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.067 g (0.28 mmol, 15.3 Äq.) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-fluorphenyl)methanon (**36**) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei 50 °C erwärmt. Im Anschluss wird die klare Lösung mit 5 mL dest. Wasser versetzt. Der gebildete Niederschlag wird über einen Glasfildertiegel abgesaugt, mit 20 mL dest. Wasser und 20 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es werden 0.042 g eines hellbraunen Pulvers erhalten.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3080, 1725, 1648, 1602, 1561, 1507, 1455, 1412, 1376, 1258, 1238, 1153, 1084, 1013, 850, 804, 761, 685, 632, 607, 500  $\text{cm}^{-1}$ .



**Abbildung 13.3** –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der modifizierten Cellopentose.

### Modifizierung von Cellulose

Zu einer Suspension von 0.050 g (0.29 mmol) Cellulose in 7.5 mL abs. DMF werden 0.5 mL (3.61 mmol) abs. Triethylamin, 0.008 g (0.07 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.423 g (1.75 mmol, 6.0 Äq.) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-fluorphenyl)methanon (**36**) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei 50 °C erwärmt. Im Anschluss wird die klare Lösung mit 10 mL dest. Wasser versetzt. Der gebildete Niederschlag wird über einen Glasfiliertiegel abgesaugt, mit 100 mL dest. Wasser und 100 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es werden 0.164 g eines hellbraunen Pulvers erhalten.

**IR (ATR):**  $\bar{\nu}$  = 3386, 1727, 1650, 1602, 1507, 1486, 1451, 1412, 1367, 1324, 1262, 1242, 1154, 1086, 1057, 1014, 961, 937, 889, 850, 804, 782, 760, 747, 686, 662, 631, 608, 575, 520, 499, 476, 431, 406  $\text{cm}^{-1}$ .

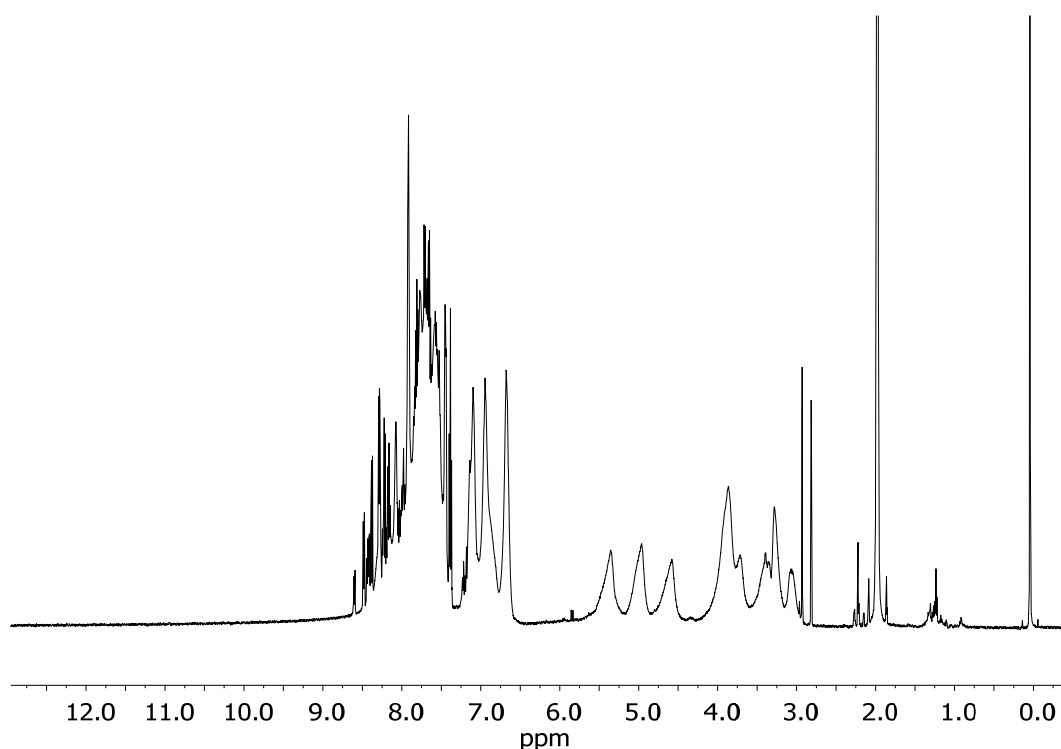


Abbildung 13.4 –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der modifizierten Cellulose.

## 14 Anhang

### 14.1 Literatur

- [1] "Entwicklung des Holzeinschlags in Deutschland bis 2012. Abgerufen am 14.02.2014", zu finden unter <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/152173/umfrage/entwicklung-des-holzeinschlags-seit-dem-jahr-1998/>.
- [2] "Eurostat - Rundholz, Brennholz und sonstige Primärwaren. Abgerufen am 14.02.2014", zu finden unter <http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/submitViewTableAction.do>.
- [3] BP London, UK, *BP Statistical Review of World Energy* **2013**.
- [4] C. A. S. Hill, *Wood modification. Chemical, thermal and other processes*, Wiley, Chichester, **2006**.
- [5] D. Fengel, G. Wegener, *Wood. Chemistry, ultrastructure, reactions*, Kessel, Remagen, **2003**.
- [6] D. Fengel, D. Grosser, *Holz Roh-Werkst.* **1975**, 33, 32–34.
- [7] B. Cummings, "treetrunk.jpg. Abgerufen am 17.02.2014", zu finden unter <http://www.uic.edu/classes/bios/bios100/lectf03am/treetrunk.jpg>.
- [8] C. Sander, "File:Fichtenholz.jpg - Wikimedia Commons. Abgerufen am 18.02.2014. Veröffentlicht unter der Lizenz CC BY-SA 3.0. Die Lizenz ist zu finden unter: <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/legalcode>.", zu finden unter <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fichtenholz.jpg>.
- [9] G. Jayme, K. K. Hasvold, *Papier* **1968**, 22, 875–878.
- [10] D. A. I. Goring, T. E. Timell, *Tappi* **1962**, 45, 454–460.
- [11] C. Wächtershäuser, "Die chemische Zusammensetzung von Holz. Abgerufen am 18.02.2014", zu finden unter <http://www.waechtershaeuser.de/baum/index.php?section=chemie>.
- [12] E. Schweizer, *J. Prakt. Chem.* **1857**, 72, 109–111.
- [13] G. Jayme, *Tappi* **1961**, 44, 299–304.
- [14] N. M. Bikales, L. Segal, E. Ott, H. M. Spurlin (Hrsg.) *High polymers, Vol. 5,5*, Interscience Publ, New York, NY, **1971**.
- [15] W. Bergmann, K. K. Hasvold, J. Tröften, *Papier* **1964**, 18, 150–158.

- [16] A.-L. Dupont, *Polymer* **2003**, *44*, 4117–4126.
- [17] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4974–4975.
- [18] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, U. Guhr, *Makromolekulare Chemie. Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, 2. Aufl., Birkhäuser, Basel, **1996**.
- [19] H. Vink, *Svensk Papperstid.* **1967**, *70*, 734–736.
- [20] A. K. Khripunov, A. E. Plisko, L. A. Laius, Y. G. Baklagina, V. V. Petrova, V. A. Gerasimova, *Vysomol. Soed.* **1975**, *17b*, 600–603.
- [21] T. Volkmer, *Schimmelpilze auf beschichteten Holzfassaden: chemische und physikalische Einflussfaktoren. Dissertation*, Freiburg i. Breisgau, **2008**.
- [22] Y. Sumi, R. D. Hale, J. A. Meyer, B. Leopold, B. G. Ranby, *Tappi* **1964**, *47*, 621–624.
- [23] T. Taniguchi, H. Harada, K. Nakato, *Nature* **1978**, *272*, 230–231.
- [24] H. D. Tiemann, *Lumber World Review* **1915**, *28*, 19–20.
- [25] F. Shafizadeh, P. P. S. Chin, *Wood Technology: Chemical Aspects* **1977**, *43*, 57–81.
- [26] W. B. Ridgway, H. T. Wallington, GB579255, **1946**.
- [27] H. Tarkow, A. J. Stamm, US2417995 A, **1947**.
- [28] M. Westin, A. O. Rapp, T. Nilsson, *International Research Group on Wood Preservation* **2004**, IRG/WP 04-40288.
- [29] P. G. Arni, J. D. Gray, R. K. Scougall, *J. Appl. Chem.* **1961**, *11*, 163–170.
- [30] A. J. Stamm, H. Tarkow, *J. Phys. Chem.* **1947**, *51*, 493–505.
- [31] R. M. Rowell, *Forest Products Abstracts* **1983**, *6*, 363–382.
- [32] C. A. S. Hill, D. Jones, *Holzforschung* **1996**, *50*, 457–462.
- [33] J.-Z. Li, T. Furuno, S. Katoh, T. Uehara, *J. Wood Sci. (Journal of Wood Science)* **2000**, *46*, 215–221.
- [34] S. P. Singh, I. Dev, S. Kumar, *International Journal of Wood Preservation* **1981**, *1*, 169–171.
- [35] S. Kumar, I. Dev, S. P. Singh, *Journal of the Timber Development Association of India* **1991**, *37*, 25–32.
- [36] J. C. Namyslo, D. E. Kaufmann, *Holzforschung* **2009**, *63*, 627–632.
- [37] F. Al-Omran, A. A. El-Khair, R. M. Mohareb, *J. of Heterocyclic Chem.* **2002**, *39*, 877–883.
- [38] Y.-S. Liu, G.-G. Ying, A. Shareef, R. S. Kookana, *Water Research* **2011**, *45*, 5005–5014.

- [39] T. Reemtsma, U. Miehe, U. Duennbier, M. Jekel, *Water Research* **2010**, *44*, 596–604.
- [40] H. Wolschke, Z. Xie, A. Möller, R. Sturm, R. Ebinghaus, *Water Research* **2011**, *45*, 6259–6266.
- [41] R. M. Rowell, Wang, Richard H. S., J. A. Hyatt, *J. Wood Chem. Technol.* **1986**, *6*, 449–471.
- [42] L. P. Clermont, F. Bender, *Forest Products Journal* **1957**, *7*, 167–170.
- [43] S. Sherman, J. Gannon, G. Buchi, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed. **1980**, *9*, 267–290.
- [44] S. Kumar, *Wood Fiber Sci.* **1994**, *26*, 270–280.
- [45] A. J. Stamm, *Tappi* **1959**, *42*, 39–50.
- [46] P. Rehn, W. Viöl, *Holz Roh-Werkst.* **2003**, *61*, 145–150.
- [47] M. H. Drafz, S. Dahle, W. Maus-Friedrichs, J. C. Namyslo, D. E. Kaufmann, *Holzforschung* **2012**, *66*, 727–733.
- [48] B. Stefke, E. Windeisen, M. Schwanninger, B. Hinterstoisser, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 1272–1279.
- [49] V. A. Strel'skii, T. P. Belova, *Chem. Nat. Compd. (Chemistry of Natural Compounds)* **1990**, *26*, 581–584.
- [50] G. Ertl, J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry*, 2. Aufl., VCH Verl. Ges, Weinheim, **1985**.
- [51] L.-S. Johansson, J. M. Campbell, P. Fardim, A. H. Hultén, J.-P. Boisvert, M. Ernstsson, *Surf. Sci.* **2005**, *584*, 126–132.
- [52] L.-S. Johansson, J. Campbell, K. Koljonen, P. Stenius, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *144-145*, 92–95.
- [53] K. Leppänen, I. Bjurhager, M. Peura, A. Kallonen, J.-P. Suuronen, P. Penttilä, J. Love, K. Fagerstedt, R. Serimaa, *Holzforschung* **2011**, *65*.
- [54] T. E. Wilkes, S. R. Stock, F. de Carlo, X. Xiao, K. T. Faber, *Philosophical Magazine* **2009**, *89*, 1373–1389.
- [55] W. Kolodziejwski, J. S. Frye, G. E. Maciel, *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 1419–1424.
- [56] S. P. Brown, L. Emsley, *J. Magn. Reson.* **2004**, *171*, 43–47.
- [57] J. S. Moulthrop, R. P. Swatloski, G. Moyna, R. D. Rogers, *Chem. Commun. (Camb.)* **2005**, 1557–1559.
- [58] Y. Yoneda, G. Ebner, T. Takano, F. Nakatsubo, A. Potthast, T. Rosenau, *J. Label. Compd. Radiopharm. (Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals)* **2009**, *52*, 223–226.



- [59] C. Qu, T. Kishimoto, M. Kishino, M. Hamada, N. Nakajima, *J. Agric. Food Chem.* **2011**, *59*, 5382–5389.
- [60] M. Drafz, *Diplomarbeit*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2011**.
- [61] C. Stanitzek, *Carbonsäureaktivierung durch N,N'-Carbonyldiimidazol*. Persönliche Mitteilung (Laborjournal), **2007**.
- [62] D. S. Tarbell, E. J. Longosz, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 774–778.
- [63] S. Iwanami, M. Takashima, Y. Hirata, O. Hasegawa, S. Usuda, *J. Med. Chem.* **1981**, *24*, 1224–1230.
- [64] H. Jin, R. Z. Cai, L. Schacherer, S. Jabri, M. Tsiang, M. Fardis, X. Chen, J. M. Chen, C. U. Kim, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 3989–3992.
- [65] G. I. Mantanis, R. A. Young, R. M. Rowell, *Wood Sci. Technol.* **1994**, *28*.
- [66] G. I. Mantanis, R. A. Young, R. M. Rowell, *Holzforschung* **1994**, *48*, 480–490.
- [67] H. Militz, C. Mai, *Quellverhalten von Holzwürfeln*. Persönliche Mitteilung, **2012**.
- [68] C. Kaldun, *Diplomarbeit*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2009**.
- [69] M. Tapken, *Bachelorarbeit*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2013**.
- [70] *Jaguar, Version 8.3*, Schrödinger, LLC, New York, NY, **2014**.
- [71] M. A. Grunlan, K. R. Regan, D. E. Bergbreiter, *Chem. Commun. (Camb.)* **2006**, 1715–1717.
- [72] J. Morales-Sanfrutos, J. Lopez-Jaramillo, M. Ortega-Muñoz, A. Megia-Fernandez, F. Perez-Balderas, F. Hernandez-Mateo, F. Santoyo-Gonzalez, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 667–675.
- [73] M. Ries, *Persönliche Mitteilung*, **2013**.
- [74] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96–103.
- [75] J. Shorter, *Chem. Unserer Zeit* **1985**, *19*, 197–208.
- [76] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie. 200 Tabellen*, Thieme, Stuttgart, **1984**.
- [77] S. G. Hyberts, A. G. Milbradt, A. B. Wagner, H. Arthanari, G. Wagner, *J. Biomol. NMR* **2012**, *52*, 315–327.
- [78] S. G. Hyberts, H. Arthanari, S. A. Robson, G. Wagner, *J. Magn. Reson.* **2014**, *241*, 60–73.
- [79] R. Kerssebaum, *DOSY and Diffusion by NMR. A Tutorial for TopSpin 2.0*, Bruker BioSpin GmbH, Rheinstetten, **2002**.
- [80] M. D. Pelta, G. A. Morris, M. J. Stchedroff, S. J. Hammond, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 147–152.

- [81] M. Nilsson, *J. Magn. Reson.* **2009**, *200*, 296–302.
- [82] J. C. Namyslo, D. E. Kaufmann, C. Mai, H. Militz, *Chemical improvement of surfaces. Part 3: Bioresistance of Covalently Functionalized Wood bearing Boronate-, Silyl-, and Amino-substituted Benzoyl Derivatives*. *Holzforschung*, eingereicht.
- [83] H. Günther, *NMR spectroscopy. Basic principles concepts and applications in chemistry*, 2. Aufl., Wiley, Chichester u.a., **1995**.
- [84] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, *NBO 6.0*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, **2013**.
- [85] A. R. Katritzky, B. V. Rogovoy, N. Kirichenko, V. Vvedensky, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 1809–1811.
- [86] A. R. Katritzky, A. A. A. Abdel-Fattah, A. V. Gromova, R. Witek, P. J. Steel, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9211–9214.
- [87] A. Kreutzberger, H. Van Der Goot, *J. Heterocyclic Chem.* **1975**, *12*, 665–667.
- [88] I. Nakamura, T. Nemoto, N. Shiraiwa, M. Terada, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1055–1058.
- [89] N. G. Gaylord, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 285–287.
- [90] A. R. Katritzky, Y. Zhang, S. K. Singh, *Synthesis* **2003**, 2795–2798.
- [91] C. X. Lu, Y. Yang, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1987**, *25*, 2155–2164.
- [92] F. Bell, J. Kenyon, H. V. A. Briscoe, P. L. Robinson, G. E. Stephenson, F. A. Mason, E. S. Hill, R. Child, S. Smiles, L. A. Sayce, R. R. Widdowson, S. R. Humby, M. W. Perrin, R. Sugden, *J. Chem. Soc.* **1926**, *129*, 954.
- [93] D. M. Nevarez, Y. A. Mengistu, I. N. Nawarathne, K. D. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5994–6002.
- [94] C. A. S. Hill, D. Jones, *J. Wood Chem. Technol.* **1996**, *16*, 235–247.

## 14.2 Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolutiert
Äq.	Äquivalent
APT	<b>a</b> ttached <b>p</b> roton <b>t</b> est
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (engl. <b>a</b> ttenuated <b>t</b> otal <b>r</b> eflection)
BMIM	1-Butyl-3-methylimidazolium
Bt	Benzotriazolyl
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CCA	Kupfer, Chrom, Arsen (engl. copper, chromium, arsenic)
CT	Computertomographie
DCM	Dichlormethan
DEP	MS-Direkteinlass (engl. direct exposure probe)
DEPT	<b>d</b> istortionless <b>e</b> nhancement by <b>p</b> olarisation <b>t</b> ransfern
DEPTQ	DEPT mit Erhalt der quartären <sup>13</sup> C-Signale
DFT	<b>D</b> ichtefunktionaltheorie
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOSY	<b>D</b> iffusion <b>O</b> rdere <b>S</b> pectroscopy
DP	Polymerisationsgrad (engl. degree of polymerisation)
EI	Elektronenstoßionisation
EMIM	1-Ethyl-3-methylimidazolium
ESI	Elektrospray-Ionisation

eV	Elektronenvolt
exp.	exponentiell
G	Gauß
g	Gramm
h	Stunde
HOAc	Essigsäure
HMBC	<b>h</b> eterobond <b>m</b> ultinuclear <b>b</b> ond <b>c</b> orrelation
HSQC	<b>h</b> eteronuclear <b>s</b> ingle <b>q</b> uantum <b>c</b> oherence
Hz	Hertz
IR	Infrarot
k	kilo ( $2^{10}=1024$ )
k.A.	keine Angabe
Kap.	Kapitel
kHz	Kilohertz
konz.	konzentriert
kV	Kilovolt
kWh	Kilowattstunde
L	Liter
$\mu$ A	Mikroampere
MAS	<b>m</b> agic <b>a</b> ngle <b>s</b> pinning
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute
Mio	Million
mL	Milliliter

μL	Mikroliter
mm	Millimeter
μm	Mikrometer
mmol	Millimol
Mod.	Modifizierung
mod.	modifiziert
Mrd	Milliarde
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanz (engl. <b>n</b> uclear <b>m</b> agnetic <b>r</b> esonance)
NUS	<b>n</b> on <b>u</b> niform <b>s</b> ampling
OAc	Acetat
ppm	<b>p</b> arts <b>p</b> er <b>m</b> illion
proz.	prozentig
PTFE	<b>P</b> oly <b>t</b> etra <b>f</b> luorethylen
QCO	<b>q</b> uantity of <b>c</b> ovalently bonded <b>o</b> rganomaterial
o.g.	oben genannt
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
s.	siehe
sc.	nämlich (lat.: <i>scilicet</i> )
THF	Tetrahydrofuran
u.	und
unmod.	unmodifiziert

UPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl. <b>u</b> ltra <b>p</b> erformance <b>l</b> iquid <b>c</b> hromatography)
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbar (engl. <b>v</b> isible)
v.l.n.r.	<b>v</b> on <b>l</b> inks <b>n</b> ach <b>r</b> echts
WPG	prozentuale Gewichtszunahme (engl. <b>w</b> eight <b>p</b> ercentage <b>g</b> ain)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. <b>X</b> -ray <b>p</b> hotoelectron spectroscopy)
z.B.	zum Beispiel

## Danksagung

Mein erster Dank gilt Professor Dr. Dieter E. Kaufmann für die Überlassung des spannenden und herausfordernden Themas, seine stete Diskussionsbereitschaft sowie die eingeräumten Freiheiten während der Zeit am Institut.

Juniorprofessor Dr. Eike G. Hübner danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats, viele Stunden am Cluster und die gemeinsame Leidenschaft für Pyrotechnik.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Jan C. Namyslo für das entgegengebrachte große Vertrauen am NMR-Spektrometer, die eingeräumten Freiheiten, stete Diskussionsbereitschaft und die kritische Durchsicht dieses Manuskripts.

Monika Ries danke ich für großartige synthetische Unterstützung, ihren Erfahrungsschatz im Labor und viel Geduld am NMR-Spektrometer.

Birgit Wawrzinek danke ich für die Unterstützung an den ATR-IR-Spektrometern sowie für die Geduld am NMR-Spektrometer.

Bei Professor Dr. Andreas Schmidt möchte ich mich für zahlreiche ESI-MS-Messungen und die Zusammenarbeit bei vielen Rechenproblemen bedanken.

Maike Weigert möchte ich für die vielen MS-Spektren und die gründliche Einweisung in die Bedienung des Massenspektrometers danken.

Roland Zain danke ich für die Anfertigung diverser Glasgeräte, die eine sinnvolle Durchführung der Holzmodifizierungen ermöglicht haben.

Wolfgang Schmelzer und Klaus Fischer danke ich für die zuverlässige Wartung diverser technischer Geräte sowie für die Anfertigung von benötigten Spezialgeräten.

Marko Spillner danke ich für die Synthese und Bereitstellung des Brom-Derivats.

Rebekka König und Arne Langhoff aus dem Institut für Physikalische Chemie der TU Clausthal danke ich für die unkomplizierte Messung von Kontaktwinkeln und die Aufnahme der Bilder am konfokalen Mikroskop.

Karen Freytag und Sascha Wiechmann danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Florian Werunsky aus dem Institut für Erdöl- und Erdgastechnik der TU Clausthal danke ich für die Aufnahme der Durchlicht-Röntgenscans.

Professor Dr. Holger Militz, PD Dr. Carsten Mai, Kim Krause und Tim Koddenberg aus dem Institut für Holzbiologie und Holzprodukte der Universität Göttingen danke ich für die Bereitstellung der verschiedenen Holzproben, Diskussion der Holzmodifizierung und die hochaufgelösten computertomographischen Aufnahmen der modifizierten Holzwürfel.

Dr. Gerald Dräger aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Hannover danke ich für die Aufnahme der hochaufgelösten Massenspektren.

Dr. Alexandra Franz danke ich für die Aufnahme der niederaufgelösten CT-Messungen am Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft der Universität Leipzig.

Dr. Sebastian Dahle aus dem Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien danke ich für die Aufnahme der zahlreichen XPS-Spektren.

Für die Elementaranalysen danke ich Karin Bode aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Clausthal.

Dr. Janina Reimers danke ich für die mechanischen Untersuchungen am Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik der TU Clausthal.

Allen aktuellen und ehemaligen Bewohnern des Kaffeeraums sei gedankt für lustige und ernste Stunden. Ebenso gilt mein Dank allen aktuellen und ehemaligen Labornachbarn, die die Flure auf unterschiedliche Weise bereichert haben. Meinen zahlreichen Praktikanten danke ich für die meist kurzweilige Unterstützung während der Synthesen.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes danke ich für die finanzielle Unterstützung während der Promotion.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie, ohne die ich mein Studium und meine Promotion nicht hätte durchführen können.